ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

[illegible] BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-[illegible], [illegible], GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-[illegible], HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-[illegible], LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, [illegible]-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, [illegible]-Berlin, [illegible], NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, [illegible], RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, [illegible]-Leiden, [illegible]MANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

---

118. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
[illegible] VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
[illegible]

Inhalt.

Bücherschau.

Über das Verhalten des Cyanamids in saurer und alkalischer Lösung.

Von

G. Grube und G. Motz.

(Aus dem Labor. für physik. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule Stuttgart.)

(Eingegangen am 30. 9. 25.)

Das Cyanamid, das in Form seines Calciumsalzes der wirksame Bestandteil des Kalkstickstoffs und damit ein Produkt der chemischen Grossindustrie ist, zeichnet sich in wässeriger Lösung durch eine grosse Reaktionsfähigkeit aus, die auch der Grund dafür ist, dass die Gewinnung des kristallisierten Stoffes aus dem wässerigen Auszuge des Kalkstickstoffs nur mit mässiger Ausbeute gelingt. Denn einerseits ist das Cyanamid in saurer Lösung leicht verseifbar nach

$$CNNH_2 + H_2O \rightarrow CO{<}^{NH_2}_{NH_2} \tag{1}$$

und

$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3, \tag{2}$$

andererseits polymerisiert es sich in alkalischer Lösung nach

$$2\,CNNH_2 \rightarrow (CNNH_2)_2 \tag{3}$$

zu Dicyandiamid, welch letzteres ebenfalls bei höherer Temperatur zu Ammoniak und Kohlensäure verseift wird.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde durch orientierende Potentialmessungen gezeigt, dass die Dissoziationskonstante des Vorgangs $CNNH_2 \rightleftarrows CNNH' + H^+$ bei 25° C von der Grössenordnung $1 \cdot 10^{-11}$ ist und durch kinetische Messungen der Nachweis geführt, dass der in alkalischer Lösung verlaufende Polymerisationsvorgang sich nach der Reaktionsgleichung

$$CNNH' + CNNH_2 \rightarrow C_2N_2N_2H_3' \tag{4}$$

vollzieht. Diese Ergebnisse wurden durch neuere Arbeiten ergänzt und bestätigt.

---

[1]) G. Grube und J. Krüger, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 65 (1913).

Kameyama[1]) führte exakte Messungen der Säuredissoziationskonstanten des Cyanamids bei 25° aus, die den Wert $5{\cdot}42 \cdot 10^{-11}$ lieferten, und Morrell und Burgen[2]) sowie Hetherington und Braham[3]) haben durch eingehende Versuche die Richtigkeit der Reaktionsgleichung (4) erneut dargetan. Neu ist die Feststellung der letztgenannten Autoren, dass bei 50° in alkalischer Lösung neben der Polymerisation zu Dicyandiamid auch in geringem Umfange eine Hydrolyse des Cyanamids zu Harnstoff stattfindet.

Während der Harnstoff in alkalischer Lösung nur als Nebenprodukt neben Dicyandiamid auftritt, unterbleibt in saurer Lösung die Polymerisation vollständig, und es wird als primäres Produkt der Verseifung des Cyanamids ausschliesslich Harnstoff gebildet. Dieser Vorgang wird durch die Gegenwart von Metalloxyden, wie Immendorf und Kappen gefunden haben, katalytisch beschleunigt, und Kappen[4]) hat durch kinetische Messungen festgestellt, dass die Katalyse eine Reaktion erster Ordnung ist. Kürzlich haben auch Hetherington und Braham[5]) die Harnstoffbildung in schwefelsaurer Cyanamidlösung ohne Zusatz eines festen Katalysators erneut kinetisch untersucht und aus ihren Ergebnissen den Schluss gezogen, dass bei der Reaktion, für die sie die erste Ordnung bestätigt fanden, die Wasserstoffionen katalytisch wirksam sind, so dass dieselbe physikalisch-chemisch der Zuckerinversion und den übrigen bisher untersuchten Wasserstoffionenkatalysen an die Seite zu stellen ist.

Die nachfolgenden Versuche sollen weiteres Material über die chemischen Umsetzungen des Cyanamids in alkalischer und saurer Lösung beibringen.

1. Das Gleichgewicht zwischen Cyanamid und Dicyandiamid in stark alkalischer Lösung.

In der oben zitierten Arbeit von Grube und Krüger[6]) war anlässlich der Feststellung, dass in stärker alkalischer Lösung der Vorgang $2\,CNNH_2 \rightarrow (CNNH_2)_2$ langsamer verlief als in schwach alkalischer Lösung, die Frage diskutiert, ob der Vorgang zu einem Gleichgewicht führe. Die Frage war verneint, weil das Experiment ergab,

---

1) Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **40**, 131 (1921).
2) Journ. Chem. Soc. London **105**, 576 (1915).
3) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 824 (1923).
4) Habilitationsarbeit, Jena 1913.
5) Loc. cit.
6) Loc. cit.

dass schwach alkalische Dicyandiamidlösungen, nachdem sie 5 Tage auf 50° erhitzt waren, keine nachweisbaren Spuren Cyanamid enthielten. Mit dieser Ansicht stand die Beobachtung von Caro[1]) nicht in Einklang, dass das Dicyandiamidsilber beim Erhitzen in Cyanamidsilber übergeht, ebenso nicht die Darstellung von Cyanamidalkali nach den Patenten der chemischen Fabrik v. Heyden[2]), die durch Zusammenschmelzen von Dicyandiamid mit Alkalimetall oder Ätzalkali geschieht. Es erschien somit eine erneute Untersuchung wünschenswert.

Erhitzt man ein Gemenge von Ätznatron und Dicyandiamid über den bei 204° liegenden Schmelzpunkt des Dicyandiamids, so beginnt bald eine lebhafte Reaktion, und in dem Reaktionsprodukt lässt sich Cyanamid in reichlicher Menge nachweisen. Ein starker Ammoniakgeruch und das Auftreten von Kohlendioxyd beim Übergiessen mit Säure zeigt jedoch, dass ein Teil des Produkts zu Ammoniak und Kohlensäure verseift wurde. Immerhin kann man auf diese Weise leicht 50 bis 60% eines nach der Gleichung

$$(CNNH_2)_2 + 4\,NaOH \rightarrow 2\,CNNNa_2 + 4\,H_2O \qquad (5)$$

zusammengesetzten Gemisches von Dicyandiamid und Ätznatron in Dinatriumcyanamid überführen, während der Rest der Verseifung anheimfällt. Diese Verluste kann man noch wesentlich reduzieren, wenn man für die Entfernung des bei der Reaktion auftretenden Wassers dadurch Sorge trägt, dass man, um das Wasser möglichst schnell zu entfernen, im Vakuum arbeitet. So gelangte man zu Ausbeuten von 82·5%, wenn man das Gemisch bei einem Vakuum von 12 mm *Hg* 1 Stunde lang auf 330° erhitzte. Da sich in dem Reaktionsprodukt Dicyandiamid nicht mehr nachweisen liess, so muss geschlossen werden, dass die Reaktion (5) im Schmelzfluss vollständig im Sinne von links nach rechts verläuft. Da andererseits früher gezeigt war, dass in schwach alkalischen Lösungen unterhalb 50° bei dem Vorgang

$$2\,CNNH_2 \rightleftarrows (CNNH_2)_2$$

das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite liegt, so sollte ein Zwischengebiet existieren, in dem beide Stoffe in nachweisbarer Konzentration nebeneinander im Gleichgewicht vorhanden sind.

Dieses Zwischengebiet liegt in wässeriger alkalischer Lösung bei Temperaturen oberhalb 50°. Die genaue Lage des Gleichgewichts lässt sich nicht ermitteln, weil unter den angegebenen Versuchsbedingungen immer ein Teil des Cyanamids weiter zu Ammoniak und

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 2405 (1910).
[2]) DRP 265892 und 267595.

Kohlensäure verseift wird. Orientierende Versuche zeigten, dass mit wachsender Alkalität und steigender Temperatur der Lösung das Gleichgewicht sich nach der Cyanamidseite verschiebt. Um die ungefähre Lage des Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Alkalität der Lösung feztzustellen, haben wir jeweils Parallelversuche mit 2 Lösungen identischer Alkalität, von denen die eine 0·086 Mol Cyanamid, die andere 0·043 Mol Dicyandiamid zu Beginn enthielt, ausgeführt und die Änderung des Cyanamidgehalts durch Titration mit Silbernitrat nach der früher[1]) angegebenen Methode zeitlich verfolgt. Hierbei zeigt es sich, dass in der Dicyandiamidlösung, die zu Beginn des Versuchs keine Spur Cyanamid enthielt, dieses sich bildete und seine Konzentration bis zu einem Maximum stieg, bei dem sie einige Stunden konstant blieb, um dann wieder langsam zu sinken. Nach dem Durchschreiten des Maximums trat Ammoniakgeruch auf, ein Zeichen dafür, dass das gebildete Cyanamid verseift und dadurch das Gleichgewicht gestört wurde. In der Cyanamidlösung nahm infolge der Polymerisation zu Dicyandiamid der Cyanamidgehalt allmählich ab, blieb, wenn derselbe Cyanamidtiter wie in der Dicyandiamidlösung beim Maximum der Cyanamidkonzentration erreicht war, einige Stunden konstant und sank dann infolge der Verseifung des Cyanamids weiter. Den Verlauf zweier solcher bei 65·5° in 3·33 norm. alkalischer Lösung durchgeführter Versuche zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Temperatur 65·5° C.

Lösung I 0·086 Mol $CNNH_2$ und 3·33 Mol $NaOH$ im Liter		Lösung II 0·043 Mol $(CNNH_2)_2$ und 3·33 Mol $NaOH$ im Liter	
Stunden nach Versuchsbeginn	cm³ 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm³ Lösung verbraucht	Stunden nach Versuchsbeginn	cm³ 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm³ Lösung verbraucht
0	17·2	0	0·0
1	16·4	1½	1·9
2	15·2	5	3·5
3	14·4	8	3·9
5	12·6	10	3·9
7	10·7	12	3·9
11½	8·1	18	3·7
20	3·9	20	3·5
23	3·9		
26	3·6		

[1]) Grube und Krüger, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 326 (1914).

In Lösung I blieb die Cyanamidkonzentration von der 20. bis zur 23. Stunde, in der Lösung II von der 8. bis 12. Stunde beim Titer 3·9 unverändert. Man darf wohl annehmen, dass hier das Gleichgewicht zwischen Cyanamid und Dicyandiamid erreicht war. Danach waren in der Gleichgewichtslösung 0·034 Mol Dicyandiamid und 0·018 Mol Cyanamid enthalten. In entsprechender Weise haben wir für einige andere Lösungen die Gleichgewichtskonzentrationen ebenfalls bestimmt. Die Resultate gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Temp. C°	n. $NaOH$	Ausgangslösung 0·086 Mol $CNNH_2$ im Liter	Ausgangslösung 0·043 Mol $(CNNH_2)_2$ im Liter	Im Mittel cm³ 0·1 n. $AgNO_3$	Die Gleichgewichtslösung enthielt	
		cm³ 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm³ Lösung verbraucht bei Gleichgewicht	cm³ 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm³ Lösung verbraucht bei Gleichgewicht		Mol $CNNH_2$	Mol $(CNNH_2)_2$
74·0	0·746	4·3	4·1	4·2	0·0210	0·0325
65·5	0·746	2·9	2·6	2·75	0·0137	0·0361
65·5	2·24	3·2	3·3	3·25	0·0162	0·0349
65·5	3·33	3·9	3·9	3·9	0·0180	0·0340
65·5	6·66	4·5	4·45	4·47	0·0223	0·0318

Der erste Versuch der Tabelle 2 wurde bei 74°, die übrigen bei 65·5° ausgeführt. Die beiden ersten Versuche der Tabelle lehren, dass bei gleichem Alkaligehalt der Lösung mit steigender Temperatur sich das Gleichgewicht nach der Seite des Cyanamids verschiebt. Aus den übrigen Versuchen ist zu entnehmen, dass bei konstant gehaltenen Versuchsbedingungen wachsender Alkaligehalt der Lösung die Bildung des Cyanamids begünstigt.

Noch auf eine Unsicherheit der Versuchsergebnisse muss hingewiesen werden. Es wurde jeweils nur das Cyanamid bestimmt und die Konzentration des Dicyandiamids aus der Differenz berechnet. Nachdem jedoch durch die Arbeit von Hetherington und Braham[1]), die nach Ausführung der vorstehenden Versuche erschien, gezeigt ist, dass in alkalischer Lösung neben Dicyandiamid auch in untergeordnetem Umfange Harnstoff gebildet wird, ist es wahrscheinlich, dass auch bei unseren Versuchen kleine Mengen Harnstoff aufgetreten sind. Immerhin wird das qualitative Ergebnis, dass sich in alkalischer Lösung oberhalb von 50° zwischen Cyanamid und Dicyandiamid ein

[1]) Loc. cit.

Gleichgewicht einstellt, das mit steigender Temperatur und wachsendem Alkaligehalt sich nach der Seite des Cyanamids verschiebt, hierdurch nicht berührt.

2. Die Verseifung des Cyanamids zu Harnstoff in saurer Lösung.

Hetherington und Braham gründen ihre Annahme, dass die Hydrolyse des Cyanamids zu Harnstoff durch die Wasserstoffionen katalysiert werde, auf einen einzigen kinetischen Versuch, bei dem sie die Konzentrationsabnahme einer 0·120 norm. schwefelsauren 0·5 mol. Cyanamidlösung bei 50° zeitlich verfolgten. Sie stellten fest, dass die Konstanten der ersten Ordnung während der Versuchsdauer von 1080 Minuten eine stetige Abnahme zeigten, die letzte nach dieser Zeit bestimmte Konstante war um mehr als 20% niedriger als die erste nach 55 Minuten bestimmte. Sie nehmen an, dass diese Abweichung von der Reaktionsordnung auf die Bildung von Ammoniak, das die katalysierende Säure neutralisierte, zurückzuführen sei, und stellten in der Tat fest, dass die Azidität der Lösung während des Versuchs von 0·120 auf 0·116 norm. heruntergegangen war. Ob wirkliche Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenkonzentration besteht, kann aus dem einen Versuch natürlich nicht erschlossen werden. Auch liegen bei dieser Reaktion die Verhältnisse insofern anders als z. B. bei der Zuckerinversion, als sowohl das Cyanamid wie der Harnstoff in organischen Lösungsmitteln mit Säuren wohl definierte Salze geben, die zwar in wässeriger Lösung weitgehend hydrolytisch dissoziieren, aber immer noch einen, wenn auch kleinen Teil der Säuren neutralisieren. Es erschien uns daher zunächst wünschenswert, quantitative Anhaltspunkte über den Umfang, in dem die katalysierende Säure durch den Neutralisationsvorgang der Reaktion entzogen wird, zu gewinnen. Dies ist möglich, wenn die Dissoziationsvorgänge

$$CNNH_2 . H_2O \rightleftarrows CNNH_2 . OH' + H^+$$

und

$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2 . H_2O} \rightleftarrows CO{<}^{NH_2}_{NH_2 . OH'} + H^+$$

ihrem Umfange nach bekannt, d. h. die Dissoziationskonstanten

$$k_{b_1} = \frac{c_{CNNH_2OH'} \cdot c_{H^+}}{c_{CNNH_2 . H_2O}} \quad \text{und} \quad k_{b_2} = \frac{c_{CO<^{NH_2}_{NH_2 . OH'}} \cdot c_{H^+}}{c_{CO<^{NH_2}_{NH_2 . H_2O}}}$$

gemessen sind. k_{b_2} wurde von Walker[1]) bestimmt, indem er die Geschwindigkeit der Verseifung des Methylacetats in salzsaurer Lösung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 319 (1889).

mit und ohne Zusatz von Harnstoff miteinander verglich. Aus seinen Messungen ergibt sich für k_{b_2} bei 25° der Wert $1{\cdot}5 \cdot 10^{-14}$. Wir haben nach derselben Methode k_{b_1} bestimmt. Es wurden im Thermostaten bei 25° ± 0·1° C auf die Reaktionstemperatur vorgewärmte Lösungen von Cyanamid und Salzsäure bzw. Schwefelsäure mit Methylacetat gemischt und der Reaktionsverlauf dadurch ermittelt, dass die Summe aus der nach der Reaktionsgleichung

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + CH_3OH$$

auftretenden Essigsäure und der zugesetzten Mineralsäure titriert wurde.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse von zwei derartigen Versuchen mitgeteilt, bei denen Methylacetat mit und ohne Zusatz von Cyanamid in schwefelsaurer Lösung verseift wurde.

Tabelle 3[1]). Temperatur 25·0 ± 0·1° C.

Beschickung des Reaktionsgefässes	t	$T_e - T_a$	$T_e - T_t$	$\log \frac{T_e - T_a}{T_e - T_t}$	$\log(t \cdot 0{\cdot}4343)$	$k_0 \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$	Mittelwert
	39	11·91	10·99	0·03491	1·22885	206		
	76	11·91	10·26	0·06476	1·51860	196		
20 cm³ n. H_2SO_4	159	11·91	8·68	0·13739	1·83919	199		
20 cm³ Wasser	204	11·91	7·98	0·17391	1·94742	196		
2 cm³ CH_3COOCH_3	243	11·91	7·41	0·20609	2·02340	195		197
$T_a = 11{\cdot}05$	317	11·91	6·33	0·27451	2·13885	199		
$T_e = 22{\cdot}96$	379	11·91	5·68	0·32156	2·21643	195		
	451	11·91	4·88	0·38749	2·29197	198		
	1288	11·91	1·01	1·07159	2·74771	192		
50 cm³ n. H_2SO_4	46	6·85	6·34	0·03360	1·30055		168	
50 cm³ 4 n. $CNNH_2$	76·5	6·85	6·03	0·05537	1·52145		167	
5 cm³ CH_3COOCH_3	100·5	6·85	5·77	0·07451	1·63996		171	
$T_a = 6{\cdot}99$	123·5	6·85	5·60	0·08750	1·72946		163	167
$T_e = 13{\cdot}84$	161	6·85	5·25	0·11553	1·84462		165	
	190	6·85	5·01	0·13585	1·91654		165	
	232	6·85	4·65	0·16824	2·00328		167	

In der Tabelle 3 bedeutet t die Zeit nach Beginn des Versuchs in Minuten, T_e den Endtiter der Acidität nach vollständiger Verseifung des Methylacetats, ausgedrückt in cm³ der 0·1 norm. Lauge, T_a den Anfangstiter der Lösung an Schwefelsäure, und T_t den Säuretiter zur Zeit t. Dann entspricht $T_e - T_a$ der Konzentration des Methylacetats zu Beginn der Reaktion und $T_e - T_t$ jener zur Zeit t. k_0 ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Verseifung ohne, k jene mit Zusatz von Cyanamid.

[1]) Die Ergebnisse der Tabellen 3 und 4 verdanken wir der Mitarbeit des Herrn Dr. C. Liebich.

Die Konstanten wurden nach der Formel

$$k = \frac{1}{t \cdot 0{\cdot}4343} \log \frac{T_e - T_a}{T_e - T_t}$$

berechnet. Nach dieser Methode wurde eine grössere Reihe von Versuchen in salz- und schwefelsauren Lösungen mit und ohne Zusatz von Cyanamid ausgeführt, deren Ergebnisse zum Teil in Tabelle 4 niedergelegt sind, die gleichzeitig die Resultate der Berechnung der Hydrolysenkonstante des Cyanamidsulfats und des Cyanamidchlorhydrats enthält. Bezeichnet man mit c_1 die Gesamtnormalität der Lösung an Säure, mit c_2 die Gesamtkonzentration der Lösung an Cyanamid, ausgedrückt in Molen pro Liter und mit K die Hydrolysenkonstante, so gilt[1]:

$$K = \frac{c_1 \cdot \frac{k}{k_0}\left(c_2 - c_1 + c_1 \cdot \frac{k}{k_0}\right)}{c_1 - c_1 \frac{k}{k_0}}$$

und weiter $$K = \frac{k_{\mathfrak{W}}}{k_{b_1}} \quad \text{bzw.} \quad k_{b_1} = \frac{k_{\mathfrak{W}}}{K},$$

wo k_{b_1} die Basendissoziationskonstante des Cyanamids und $k_{\mathfrak{W}}$ das Ionenprodukt des Wassers ist, dessen Wert bei 25° $1{\cdot}1 \cdot 10^{-14}$ beträgt. In der Tabelle 4 sind fernerhin berechnet die Konzentrationen der durch Hydrolyse gebildeten freien Säure $\left(c_1 \cdot \frac{k}{k_0}\right)$ und des freien Cyanamids $\left(c_2 - c_1 + c_1 \frac{k}{k_0}\right)$, sowie die Konzentration des nicht hydrolytisch dissoziierten Cyanamidsalzes $\left(c_1 - c_1 \frac{k}{k_0}\right)$.

Tabelle 4. Temperatur 25·0 ± 0·1° C.

c_1	c_2	$k \cdot 10^5$	$k_0 \cdot 10^5$	$c_1 \frac{k}{k_0}$	$c_1 - c_1 \frac{k}{k_0}$	$c_2 - c_1 + c_1 \frac{k}{k_0}$	K	k_{b_1}
				a) Salzsaure Lösungen				
0·476	0·952	280	345	0·386	0·090	0·862	3·7	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-15}$
0·476	0·476	319	345	0·440	0·036	0·440	5·4	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$
0·476	0·952	280	344	0·387	0·089	0·863	3·8	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-15}$
0·476	0·476	310	344	0·429	0·047	0·429	3·9	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-15}$
				b) Schwefelsaure Lösungen				
1·052	1·856	316	442	0·752	0·300	1·556	3·9	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-15}$
0·476	0·952	167	197	0·404	0·072	0·880	4·9	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-15}$
0·476	0·476	181	197	0·437	0·039	0·437	4·9	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-15}$
							Mittel:	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-15}$

[1] Vgl. Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, S. 56, Ferdinand Enke, Stuttgart 1903.

Als Endergebnis der Versuche der Tabelle 4 finden wir Werte der Dissoziationskonstante des Cyanamids, die zwischen 2·0 bis $2.9 \cdot 10^{-15}$ als äussersten Extremen schwanken, wobei sich als Mittelwert $2.5 \cdot 10^{-15}$ ergibt. Zu diesen Bestimmungen ist noch folgendes zu bemerken. Obwohl die kinetischen Versuche bei 25° ausgeführt wurden, wo die Geschwindigkeit der Verseifung des Cyanamids zu Harnstoff noch klein ist, ging bei ihnen immer ein kleiner Teil des Cyanamids in Harnstoff über. Nun hat der Harnstoff mit $k_{b_2} = 1.5 \cdot 10^{-14}$ eine etwa sechsmal grössere Dissoziationskonstante als das Cyanamid, d. h. er wird einen grösseren Bruchteil der das Methylacetat katalysierenden Säure beschlagnahmen als dieses, und demgemäss muss auch die Geschwindigkeitskonstante abnehmen. Dies ist in der Tat bei längerer Versuchsdauer der Fall und beginnt sich bemerkbar zu machen, wenn etwa 30% des Cyanamids in Harnstoff umgewandelt sind. Bei den vorliegenden Versuchen wurden deshalb immer nur die in den ersten Stunden ermittelten Konstanten berücksichtigt, bei denen höchstens 10 bis 15% des Cyanamids hydrolysiert waren, und wo, wie Tabelle 3 zeigt, ein Sinken der Konstanten noch nicht zu bemerken war.

Die Tabelle 4 gibt uns auch ein vorläufiges Bild über den Umfang, in dem die Wasserstoffionen der katalysierenden Säuren, die ja das katalytisch Wirksame sein sollen, durch die Salzbildung verbraucht werden. Eine $^1/_2$ mol. Lösung von Cyanamidchlorhydrat ist zu etwa 90% hydrolytisch dissoziiert, d. h. etwa 10% der Säure sind durch die Basis gebunden. Ist die Lösung konzentrierter, und ist entweder Säure oder Basis im Überschuss vorhanden, wie dies bei dem ersten der unter b) in Tabelle 4 aufgeführten Versuche der Fall ist, wo die 1·052 norm. schwefelsaure Lösung 1·856 Mole Cyanamid im Liter enthält, so sind sogar etwa 30% der Säure an Cyanamid gebunden. Das Reaktionsprodukt der Verseifung, der Harnstoff, ist, wie wir gesehen haben, eine stärkere Basis als das Cyanamid, und sollte demgemäss noch mehr Wasserstoffionen wegfangen als dieses, d. h. es müsste die Reaktion durch das Reaktionsprodukt gebremst werden. Endlich sollte auch bei gleicher Säurekonzentration in einer verdünnten Cyanamidlösung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante grösser sein als in einer konzentrierten.

Zur Klarstellung aller dieser Fragen wurden die nachfolgenden kinetischen Versuche unternommen. Die erste, in Tabelle 5 zusammengestellte Versuchsreihe wurde in schwefel- und salpetersaurer Lösung ausgeführt und bezweckte, den allgemeinen Verlauf der Katalyse kennen zu lernen. Die Konzentration aller Lösungen an Cyanamid war etwa 0·25 norm., entsprechend 0·125 Mol pro Liter.

Tabelle 5.

Temperatur 50·4 ± 0·1° C.

Zeit nach Versuchsbeginn Minuten	cm^3 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm^3 Lösung verbraucht	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1. 0·25 n. $CNNH_2$, 0·072 n. H_2SO_4		
0	24·33	—
75	22·58	0·000432
120	21·66	0·000421
195	20·26	0·000407
270	18·33	0·000455
405	16·31	0·000429
465	15·60	0·000414
525	14·68	0·000418
1083	8·47	0·000426
1275	7·15	0·000417
	Mittel:	0·000424
2. 0·25 n. $CNNH_2$, 0·135 n. H_2SO_4		
0	24·18	—
150	18·70	0·000744
270	14·16	0·000860
360	11·96	0·000849
570	8·32	0·000812
645	7·14	0·000821
1240	2·50	0·000795
1450	1·50	0·000824
	Mittel:	0·000815
3. 0·25 n. $CNNH_2$, 0·270 n. H_2SO_4		
0	24·59	—
50	20·31	0·00166
120	15·82	0·00159
210	11·17	0·00163
330	7·33	0·00159
390	5·72	0·00162
	Mittel:	0·00162
4. 0·25 n. $CNNH_2$, 0·988 n. H_2SO_4		
0	23·75	—
30	15·46	0·00622
60	9·20	0·00686
75	7·72	0·00650
150	2·25	0·00661
185	1·74	0·00613
	Mittel:	0·00648
5. 0·25 n. $CNNH_2$, 0·059 n. HNO_3		
0	23·58	—
60	21·94	0·000521
105	20·54	0·000570
150	19·17	0·000599
280	16·54	0·000550
330	15·31	0·000568
375	14·74	0·000544
505	12·55	0·000542
	Mittel:	0·000556
6. 0·25 n. $CNNH_2$, 0·118 n. HNO_3		
0	23·37	—
30	21·64	0·00111
60	19·94	0·00114
105	17·76	0·00113
195	14·54	0·00105
285	11·78	0·00104
330	10·31	0·00107
435	8·12	0·00106
585	5·62	0·00105
	Mittel:	0·00108
7. 0·25 n. $CNNH_2$, 0·237 n. HNO_3		
0	23·41	—
60	17·46	0·00212
105	13·88	0·00216
150	10·82	0·00223
180	9·27	0·00223
225	7·56	0·00213
255	6·53	0·00217
285	5·62	0·00217
	Mittel:	0·00217

Aus Tabelle 5 ist zu entnehmen, dass die Konstanten der ersten Ordnung befriedigend stimmen, es tritt also eine Abnahme derselben mit der Versuchsdauer bei der verwandten geringen Cyanamidkonzentration noch nicht ein. Um zu prüfen, inwieweit die Geschwindigkeitskonstanten der Wasserstoffionenkonzentration der katalysierenden Säure proportional sind, sind in Tabelle 6 die Ergebnisse der Tabelle 5 nach aufsteigender Normalität des Katalysators geordnet und gleichzeitig die Wasserstoffionenkonzentrationen beigefügt. Diese wurden in der üblichen Weise aus der Leitfähigkeit berechnet[1]). Sodann wurden die Werte für die Normalität n der Säure, für c_{H^+} und für die Konstante K, die in der 0·0593 norm. salpetersauren Lösung gefunden waren, gleich 1 gesetzt und die übrigen Werte darauf bezogen.

Tabelle 6.

	HNO_3	H_2SO_4	HNO_3	H_2SO_4	HNO_3	H_2SO_4	H_2SO_4
n	0·0593	0·0727	0·118	0·135	0·237	0·270	0·988
	1	1·25	2·00	2·28	4·00	4·55	16·66
c_{H^+}	0·0566	0·0458	0·110	0·078	0·214	0·147	0·606
	1	0·8	1·95	1·38	3·78	2·60	8·93
K	0·000566	0·000424	0·00108	0·000815	0·00217	0·00162	0·00634
	1	0·76	1·94	1·46	3·90	2·91	11·14

Wie man sieht, besteht befriedigende Proportionalität zwischen c_{H^+} und K bis zu $c_{H^+} = 0{\cdot}110$. Bei höherer Säurekonzentration steigt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante schneller als die Wasserstoffionenkonzentration. Um diese Erscheinung etwas näher kennen zu lernen, wurden noch einige Versuche in salpetersaurer Lösung bei 25° ausgeführt, da bei 50° konzentriertere Säure schon während der Versuchsdauer einen Teil des Harnstoffs zu Ammoniak und Kohlensäure verseift. Die Ergebnisse dieser Versuche enthält Tabelle 7.

Auch die Konstanten der Versuche der Tabelle 7 zeigen keinen Gang, mit Ausnahme des in der konzentriertesten Säure ausgeführten Versuchs 6, wo eine geringe Abnahme der Konstanten zu beobachten war. Vergleicht man die Gesamtkonzentration der Lösungen an Säure mit den Geschwindigkeitskonstanten, so erhält man

n	0·126	0·252	0·526	1·05	2·14	4·26
	1	2·0	4·0	8·3	17·0	33·8
K	0·000089	0·00018	0·00040	0·00091	0·0025	0·0097
	1	2·0	4·5	10·2	28·1	119·7

[1]) Einzelheiten der Berechnung in der Dissertation von G. Motz, Stuttgart 1923.

Tabelle 7. Temperatur 25·0 ± 0·1° C.

Zeit nach Versuchs-beginn Minuten	cm^3 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm^3 Lösung verbraucht	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	Zeit nach Versuchs-beginn Minuten	cm^3 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm^3 Lösung verbraucht	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1. 0·25 n. $CNNH_2$, 0·126 n. HNO_3			4. 0·25 n. $CNNH_2$, 1·05 n. HNO_3		
0	23·52	—	0	23·52	—
870	19·63	0·000090	30	22·24	0·00079
1230	18·13	0·000091	60	20·76	0·00090
2380	14·38	0·000089	90	19·22	0·00097
2436	14·31	0·000088	120	17·93	0·00098
2700	13·79	0·000086	150	16·90	0·00095
3720	10·90	0·000089	180	16·28	0·00088
4185	10·04	0·000088			
	Mittel:	0·000089		Mittel:	0·00091
2. 0·25 n. $CNNH_2$, 0·252 n. HNO_3			5. 0·25 n. $CNNH_2$, 2·14 n. HNO_3		
0	23·52	—	0	23·52	—
215	21·50	0·00018	30	19·87	0·0024
480	19·26	0·00018	60	16·49	0·0026
1440	12·82	0·00018	90	13·95	0·0025
1620	11·87	0·00018	120	11·69	0·0025
1820	10·87	0·00018	150	9·93	0·0025
2900	7·01	0·00018	180	8·45	0·0025
			270	5·24	0·0024
	Mittel:	0·00018		Mittel:	0·0025
3. 0·25 n. $CNNH_2$, 0·526 n. HNO_3			6. 0·25 n. $CNNH_2$, 4·26 n. HNO_3		
0	23·52	—	0	23·52	—
120	21·00	0·00041	15	16·36	0·0105
240	18·84	0·00040	35	10·60	0·0099
376	16·60	0·00040	55	6·72	0·0099
491	14·73	0·00041	75	4·40	0·0099
550	14·22	0·00039	95	3·18	0·0091
630	12·93	0·00041	115	2·14	0·0090
	Mittel:	0·00040		Mittel:	0·0097

Hier ist also von einer Proportionalität zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Geschwindigkeitskonstante keine Rede mehr, vielmehr steigen die Konstanten wesentlich schneller an als c_{H^+}, sogar noch weit schneller als die Gesamtkonzentration der Säure. Vergleichen wir den ersten und letzten Versuch, so entspricht einer Steigerung der Acidität um das 33·8 fache eine solche der Reaktionsgeschwindigkeit um das 119·7 fache. Es liegt also hier offenbar neben der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen noch eine extrakatalytische Wirkung der konzentrierten Säure vor, wie sie ja auch bei

anderen Wasserstoffionenkatalysen beobachtet wurde[1]. Auch die Neutralsalze üben auf die vorliegende Reaktion eine stark beschleunigende Wirkung aus, die wir ebenfalls eingehend studiert haben. Doch soll hierüber in einer besonderen Mitteilung berichtet werden.

Kehren wir zum Ausgangspunkt unserer Betrachtung zurück, so war angenommen, dass die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen durch die Salzbildung mit Cyanamid einerseits und mit Harnstoff andererseits vermindert werden müsste. Bei den bei 50° ausgeführten Versuchen, bei denen immer die Cyanamidkonzentration 0·125 Mol im Liter betrug, bestand bei Säurekonzentrationen unter 0·1 norm. angenäherte Proportionalität zwischen K und c_{H^+}. Hier trat also die bremsende Wirkung der Reaktionsteilnehmer nicht in die Erscheinung, und zwar offenbar deswegen, weil sie innerhalb der Fehlergrenze der Messungen lag. Über den Umfang der hydrolytischen Dissoziation der Harnstoff- und Cyanamidsalze bei 50° kann zur Zeit noch nichts ausgesagt werden, weil die Dissoziationskonstanten bei dieser Temperatur noch nicht bestimmt sind. Nimmt man an, dass die Dissoziationskonstanten von Cyanamid und Harnstoff und das Ionenprodukt des Wassers etwa in demselben Umfange mit steigender Temperatur zunehmen, so kann man die Verhältnisse bei 25° zugrunde legen. Eine 0·126 norm. salpetersaure 0·125 mol. Cyanamidlösung enthält, wie die Rechnung ergibt, bei 25° 0·004 Mol nicht hydrolysiertes Cyanamidnitrat im Liter, das bei der Verseifung 0·018 Mol nicht hydrolysiertes Harnstoffnitrat liefert. Das bedeutet, dass zu Beginn der kinetischen Messungen etwa 3% der Säure an Cyanamid gebunden sind, und dass allmählich im Verlauf der Reaktion bis zu 14% der Säure durch den stärker basischen Harnstoff in Anspruch genommen werden. Da die Lösung, für die die Berechnung ausgeführt wurde, bezüglich c_{H^+} die obere Grenze war, für die die Proportionalität zwischen c_{H^+} und K bestand, und da bei kleinerer Acidität der hydrolytische Zerfall natürlich noch stärker ist, ist es klar, dass die Neutralisation der katalysierenden Säure innerhalb der Grenzen der Messungsfehler lag. Man kann aber die hemmende Wirkung der Reaktionsteilnehmer auf die Katalyse experimentell zeigen, wenn man entweder eine konzentrierte Cyanamidlösung verseift oder aber der Reaktionslösung von vornherein Harnstoff zusetzt. Das erstere ist in dem in Tabelle 8 niedergelegten Versuch geschehen, wo K in einer 0·257 norm. salpetersauren 4 norm., also 2 mol. Cyanamidlösung bei 25° bestimmt wurde.

---

[1]) Vgl. z. B. Hantzsch, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 221 (1923).

Tabelle 8.
Lösung 4 norm. $CNNH_2$; 0·257 norm. HNO_3. Temperatur 25·0 ± 0·1° C.

Zeit nach Versuchsbeginn Minuten	cm³ 0·1 n. $AgNO_3$ für 1 cm³ Lösung verbraucht	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	38·02	—
120	36·22	0·00018
315	33·67	0·00016
765	29·27	0·00013
1425	23·92	0·00013
2850	19·02	0·000070
4290	15·30	0·000065

Wie man sieht, sinkt die Konstante[1]) im Laufe des Versuchs auf etwa $^1/_3$ ihres anfänglichen Wertes, und es unterliegt keinem Zweifel, dass dieser Rückgang seine Ursache in der Neutralisation der Säure durch den gebildeten Harnstoff hat. Dies ergibt folgende Betrachtung. Bei einem Silbernitrattiter von 18·02, also zwischen den beiden letzten Messungen war 1 Mol Cyanamid in 1 Mol Harnstoff umgewandelt. Von diesem Mol Harnstoff sind, wie die Berechnung ergibt, 0·184 Mol pro Liter als Harnstoffnitrat in der Lösung vorhanden, also von der Salpetersäure 0·257 — 0·184 = 0·073 Mol pro Liter nicht neutralisiert und noch als Katalysator wirksam. Dieser Katalysatorkonzentration entspricht etwa eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $K = 0·000055$, während bei unserem Versuch 0·000065 gemessen wurde. Die Übereinstimmung ist also befriedigend. Dass der Harnstoff auch bremsend wirkt, wenn er von vornherein der Lösung zugesetzt wird, lehrt der in Tabelle 9 wiedergegebene Versuch, der bei 50° ausgeführt wurde.

Tabelle 9. Lösung 0·23 norm. $CNNH_2$; 0·249 norm. HNO_3;
1·0 mol. Harnstoff. Temperatur 50·0 ± 0·1° C.

Zeit nach Versuchsbeginn Minuten	cm³ 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm³ Lösung verbraucht	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	23·52	—
150	16·00	0·0011
250	12·30	0·0011
305	10·47	0·0011
360	8·98	0·0012
438	7·55	0·0011
		Mittel: 0·0011

[1]) Um den Gang der Konstanten besser hervortreten zu lassen, wurde hier K in der Weise berechnet, dass für a jeweils der $a - x$ vorangehende Titer in die Formel der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eingesetzt wurde.

Allerdings ist hier, wohl infolge der veränderten Dissoziationsverhältnisse bei 50°, die bremsende Wirkung des Harnstoffs nicht so stark, da er in molarer Konzentration, wie der Vergleich mit Versuch 7 der Tabelle 5 lehrt, K nur etwa auf die Hälfte vermindert.

Betrachten wir zusammenfassend die Ergebnisse der vorstehenden Versuche, so wurde festgestellt, dass in Lösungen, die verdünnt an Cyanamid und an Säure sind, die Geschwindigkeitskonstante proportional der Wasserstoffionenkonzentration ist. In Lösungen, die verdünnt an Cyanamid aber konzentriert an Säure sind, steigt die Konstante schneller als die Säurekonzentration, weil hier neben der Wasserstoffionenkatalyse noch eine extrakatalytische Wirkung der Säure auftritt. In beiden Fällen findet man jedoch eine Reaktion erster Ordnung, weil der gebildete Harnstoff in dieser Verdünnung in so geringem Umfang an die Säure gebunden wird, dass die Abnahme der Konstanten noch nicht messbar ist. Diese tritt deutlich in die Erscheinung, wenn man der Reaktionslösung von vornherein Harnstoff in grösserer Konzentration zusetzt oder wenn man eine an Cyanamid konzentrierte, an Säure aber verdünnte Lösung hydrolysieren lässt. Im letzteren Fall sinkt während des Versuchs die Konstante stetig, weil Säure verbraucht wird.

Für die mitgeteilten Versuche über die saure Hydrolyse des Cyanamids wurden Temperatur- und Konzentrationsbedingungen gewählt, bei denen die sekundäre Reaktion der Verseifung des Harnstoffs zu Ammoniak und Kohlensäure nicht eintrat. Dieser Vorgang setzt in einigermassen konzentrierter Lösung schon bei 50° ein und bremst naturgemäss, da das Ammoniak auch Säure verbraucht, die primäre Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff ebenfalls. Wir haben, um die Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen der primären Hydrolyse des Cyanamids zu Harnstoff und der sekundären Verseifung des Harnstoffs zu Ammoniak und Kohlensäure kennen zu lernen, systematische Versuche über den letzteren Vorgang jetzt in Angriff genommen, nach deren Abschluss auch die Methoden der technischen Gewinnung von Harnstoff aus dem wässerigen Auszuge des Kalkstickstoffs diskutiert werden sollen.

Ergebnisse der Arbeit.

1. Während der Vorgang $2\,CNNH_2 \rightleftarrows (CNNH_2)_2$ bei niedriger Temperatur in schwach alkalischer Lösung praktisch vollständig von links nach rechts verläuft, führt er in stärker alkalischer Lösung und bei höherer Temperatur zu einem Gleichgewicht derart, dass mit

steigender Temperatur und wachsender Alkalität sich das Gleichgewicht nach links verschiebt.

2. Die Basendissoziationskonstante des Cyanamids wurde bei 25° mit Hilfe von Geschwindigkeitsmessungen der Verseifung von Methylacetat zu $2{\cdot}5 \cdot 10^{-15}$ ermittelt.

3. Der Vorgang der Hydrolyse des Cyanamids zu Harnstoff in saurer Lösung verläuft in Lösungen, die verdünnt an Cyanamid und an Säure sind, nach der ersten Ordnung. Seine Geschwindigkeit ist bei Säurekonzentrationen unter $c_{H^+} = 0{\cdot}1$ norm. der Wasserstoffionenkonzentration an genähert proportional.

4. Bei höherer Säurekonzentration und kleiner Cyanamidkonzentration liegt ebenfalls eine monomolekulare Reaktion vor, deren Konstante jedoch nicht mehr der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist, sondern mit wachsender Säurekonzentration wesentlich schneller ansteigt als diese.

5. Lösungen, die konzentriert an Cyanamid und verdünnt sauer sind, zeigen nicht mehr den monomolekularen Verlauf, sondern stark sinkende Konstanten der ersten Ordnung. Dies beruht darauf, dass ein Teil der katalysierenden Säure durch Salzbildung mit Harnstoff verbraucht wird, so dass nun nicht mehr eine Reaktion erster, sondern eine solche höherer Ordnung vorliegt.

6. Demgemäss wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch stark vermindert, dass man der Lösung von vornherein Harnstoff zusetzt.

Stuttgart, im Oktober 1925.

Beiträge zum Hydratproblem. III.

Elektroendosmose und elektrolytische Wasserüberführung.

Von

√ **Heinrich Remy.**

(Nach Versuchen mit Erich Manegold.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 8. 25.)

Die Bedeutung der elektrolytischen Wasserüberführung als Mittel zu zuverlässigen Werten für den Grad der Wasserumhüllung der Ionen zu gelangen[1], wird nicht verringert, falls es sich nicht um die Mitführung von in stöchiometrischem Verhältnis gebundenem Wasser, sogenanntem „Hydratwasser" handeln sollte, sondern um einen elektrodynamischen Effekt im Sinne von M. Born[2]) und R. Lorenz[3]). Denn auch in dem letzteren Falle muss sich die Mitführung des Wassers ihrer Grösse nach berechnen lassen[4]). Die exakte experimentelle Bestimmung ihres Betrags an einer grösseren Anzahl von Elektrolyten wird zu einer Entscheidung darüber, welche der beiden Anschauungen, die chemisch-statische oder die elektrodynamische, zu Recht besteht, bzw. welche von beiden den tatsächlichen Verhältnissen näher kommt, oder wie die beiden vielleicht nebeneinander für die Deutung des Phänomens nutzbar gemacht werden müssen, erheblich beitragen können.

Früher wurde von mir vorgeschlagen, zwischen chemisch gebundenem „Hydratwasser" und mechanisch, gewissermassen durch Reibung von den Ionen mitgeführtem „Adhäsionswasser" zu unterscheiden. Vielleicht erscheint es zweckmässig, den letzteren Ausdruck jetzt auf Grund der von Born gegebenen Klarstellung der Natur dieses Effekts durch den präziseren, allerdings an eine bestimmte Theorie geknüpften Ausdruck „elektrodynamisch gebundenes Wasser" zu ersetzen. Mit „Wasserhülle" schlechthin werde ich im folgenden, ebenso wie früher, die ganze von dem Ion bei seiner Bewegung mit-

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 467 (1915).

[2]) Zeitschr. f. Physik **1**, 221 (1920).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 424 (1920).

[4]) Vgl. R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922, S. 242.

geführte Wassermenge, also Hydratwasser plus elektrodynamisch gebundenem Wasser, bezeichnen. Die elektrolytische Wasserüberführung wird durch die gesamten „Wasserhüllen" der durch den elektrischen Strom bewegten Ionen bestimmt.

Bei Einschaltung eines Diaphragmas in die Strombahn überlagert sich aber über diese auf die Wasserumhüllung der Ionen sich gründende Wasserüberführung noch ein Flüssigkeitstransport, der durch die Aufladung der Flüssigkeit gegen das Diaphragma bedingt ist, die unter der Wirkung des Potentialgefälles zu einer Verschiebung der Flüssigkeit als Ganzem gegen die Wand führt. Diese als „Elektroendosmose" bezeichnete Erscheinung ruft eine Flüssigkeitsverschiebung hervor, die in verdünnten Lösungen ganz wesentlich grösser sein kann als die hier infolge der geringen hindurch gesandten Strommenge notwendig nur schwach in Erscheinung tretende elektrolytische Wasserüberführung. Aber auch in weniger verdünnten Lösungen kann die Elektroendosmose bei Versuchen zur Messung der elektrolytischen Wasserüberführung störend in Erscheinung treten. Bei der früher als Diaphragma verwendeten Gelatine musste ihre Wirkung auch noch in 1 norm. Lösungen in Rechnung gestellt werden. Dies geschah damals unter Zugrundelegung der Annahme, dass die auf die Einheit des Potentialgefälles bezogene Elektroendosmose, wenigstens in dem Gebiet mittlerer bis grösserer Konzentrationen, von der Konzentration der Elektrolytlösung praktisch unabhängig sei.

Für eine Fortsetzung der Untersuchungen war aber eine genauere Klarstellung des Einflusses der Elektroendosmose auf die Messungsergebnisse zwecks Erzielung von präzisen und einwandfreien Resultaten Vorbedingung.

Es wurden daher die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche zunächst mit dem Ziel angestellt, über den Einfluss des Elektrolytgehalts von Lösungen mittlerer und grösserer Konzentrationen auf die Elektroendosmose Aufschluss zu erhalten. Bisher hat man den Einfluss von Elektrolytzusätzen im allgemeinen[1]) nur in äusserst verdünnten Lösungen (mit einem Elektrolytgehalt von einem Mikromol bis zu wenigen Millimol pro Liter) studiert und zwar aus dem Grunde, weil bereits äusserst geringe Elektrolytmengen (Milliontel Äquivalente) die Elektroendosmose stark beeinflussen, während weiterer Elektrolytzusatz dann nur noch einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Elektroendosmose ausübt.

---

[1]) Einige wenige Arbeiten aus neuerer Zeit erstrecken sich bis auf eine Konzentration von etwa 0·5 norm.

Neben dem zuerst angegebenen Ziel wurde bei der vorliegenden Untersuchung noch das ins Auge gefasst, womöglich ein Diaphragma ausfindig zu machen, das sich für die Fortsetzung der Untersuchungen über den durch die wasserumhüllten Ionen bedingten Wassertransport besser eignete als die zuerst benutzte Gelatine. Unter einer grösseren Anzahl untersuchter Stoffe kam allein Pergamentpapier in seinen Eigenschaften den Anforderungen, die an ein „ideales Diaphragma“ für die Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung zu stellen sind, genügend nahe. Bei Verwendung dieses Materials ist die Elektroendosmose in Lösungen um etwa 1 norm. so gering, dass sie im Vergleich zur elektrolytischen Wasserüberführung vorläufig ganz vernachlässigt werden darf. Ihre Grösse liegt unterhalb der Grenze der sonstigen derzeitigen Versuchsfehler.

Die vorliegende Untersuchung stützt sich vornehmlich auf Messungen, die in den Jahren 1921—1922 zusammen mit Herrn E. Manegold im Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt worden sind[1]. Dazu sind noch bezüglich der Frage nach der Adsorption von seiten des Pergamentpapiers Versuche herangezogen worden, die in den letzten Jahren im Chemischen Staatslaboratorium Hamburg in Gemeinschaft mit Herrn H. Reisener unternommen wurden.

Inzwischen hat auch G. Baborovský Versuche zur Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung nach der Diaphragmenmethode und zwar an $^1/_{10}$ norm. Lithiumchloridlösungen veröffentlicht[2]. Auch dieser Autor findet, dass sich Pergamentpapier am besten als Diaphragmenmaterial eignet. Baborovský hat bei einigen Versuchen zwei Pergamentpapiermembranen benutzt, bei anderen nur eine. Aus der von ihm beobachteten Veränderung der Konzentration der Mittelschicht bei Verwendung von nur einer Pergamentpapiermembran — bei Verwendung von zwei Pergamentpapiermembranen änderte sich die Konzentration der Mittelschicht nicht — glaubt Baborovský den Betrag der sich über die Wasserüberführung überlagernden Elektroendosmose berechnen zu können. Er geht dabei von der Überlegung aus, dass bei Verwendung zweier Membranen die durch diese abgegrenzte Mittelschicht der Elektrolytlösung im Überführungsapparat weder infolge Elektroendosmose noch infolge der elektrolytischen Wasserüberführung eine Konzentrationsänderung erfährt, wogegen bei

[1] Diss. Erich Manegold, Göttingen 1923. Kurzer Bericht über die hauptsächlichsten Ergebnisse der Untersuchungen siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 165 (1923).

[2] Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **42**, 229 u. 533 (1923).

Abgrenzung der Mittelschicht nur durch eine Membran zwar gleichfalls durch die Wasserüberführung keine Konzentrationsänderung der Mittelschicht hervorgerufen werden kann, wohl jedoch unter Umständen eine solche infolge der Elektroendosmose eintreten soll. (Freilich kann dies nur dann geschehen, wenn die Elektroendosmose Wasser und Elektrolyt wesentlich verschieden stark durch die Membran hindurchbefördert, nicht jedoch wenn im wesentlichen die Lösung als Ganzes transportiert wird.) Baborovský fand, wenn er nur den Kathodenraum von der Mittelschicht durch ein Diaphragma trennte, eine Abnahme der Elektrolytkonzentration der Mittelschicht und schliesst daraus auf ein Heraustreten von einer bestimmten Menge Lithiumchlorid aus der Mittelportion infolge von Elektroendosmose. Die von Baborovský festgestellte Konzentrationsabnahme der Mittelschicht findet jedoch ihre Erklärung ohne weiteres durch die Annahme, dass bei Weglassen der den Anodenraum abschliessenden Membran sich die Mittelschicht durch Konvektion mit der Anodenschicht vermischt hat. Auf eine in Betracht kommende[1]) Änderung der Konzentration der Mittelschicht auf Grund der Wirkung der Elektroendosmose kann aus den von Baborovský mitgeteilten Versuchsergebnissen nicht geschlossen werden. Bei den beiden Versuchen mit einem Diaphragma (das den Kathodenraum abschloss), ergibt sich eine Verminderung der Konzentrationsabnahme an der Anode (gegenüber der Konzentrationsabnahme bei Verwendung eines zweiten, auch den Anodenraum abschliessenden Diaphragmas), der die dabei festgestellte Konzentrationsabnahme des Mittelelektrolyten genau entspricht. Baborovský fand nämlich bei den Versuchen mit zwei Membranen folgende Elektrolytkonzentrationen (Milligramm Lithiumchlorid pro Gramm Lösung) nach dem Stromdurchgange (die hindurchgesandte Elektrizitätsmenge war stets die gleiche):

Versuch	1	2	3	4	5
an der Kathode . .	3·96	3·98	3·97	4·00	4·00 mg
an der Anode . .	3·44	3·45	3·46	3·47	3·48 mg
in der Mittelschicht	3·74	3·68	3·72	3·73	3·72 mg

Vor dem Stromdurchgang betrug die Konzentration der Lösung 3·72 mg *LiCl* pro Gramm Lösung.

Bei den Versuchen mit einem Diaphragma wurde nach dem Stromdurchgang gefunden:

[1]) Von den Konzentrationsänderungen in unmittelbarer Nähe des Diaphragmas, die auf die Änderung der Gesamtkonzentration der Mittelschicht von nur unwesentlichem Einfluss sind, kann hier abgesehen werden.

Versuch	6	7
für die Konzentration der Kathodenlösung .	3·98	4·00 mg
für die Konzentration der Anodenlösung. .	3·53	3·55 mg
für die der Mittelschicht	3·62	3·65 mg

Rechnet man die Mittelschicht in all diesen Versuchen jeweils mit zur Anodenflüssigkeit, so erhält man als deren mittlere Konzentration, unter der Annahme, dass die Volumina der Mittelschicht und der Anodenflüssigkeit gleich waren (was nach der von Baborovský gebrachten Zeichnung annähernd der Fall gewesen zu sein scheint), aus den Versuchen 1 bis 5:

3·59 3·565 3·59 3·60 3·60 im Mittel: 3·589

und aus den Versuchen 6 bis 7:

3·575 3·60 im Mittel: 3·585.

Die Konzentrationsabnahme der Anodenflüssigkeit in den Versuchen 1 bis 5 stimmt mit der in den ohne Abtrennung des Anodenraums ausgeführten Versuchen 6 und 7 überein, wenn man die Mittelschicht jedesmal mit zur Anodenportion rechnet. Die bei den letzten Versuchen erfolgte Konzentrationsänderung der Mittelschicht lässt sich also ganz zwanglos auf Grund stattgehabter Konvektion erklären. Zur Berechnung der bei den Versuchen Baborovskýs etwa stattgehabten Elektroendosmose kann also diese Konzentrationsänderung nicht benutzt werden.

Bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen handelt es sich zunächst darum, zu prüfen, inwieweit das beim Stromdurchgang beobachtete Übertreten von Wasser von dem einen Elektrodenraum in den durch ein Diaphragma abgetrennten anderen durch elektrolytische Wasserüberführung bedingt ist und inwieweit durch Elektroendosmose. Es wird sich dabei zeigen, dass bei Verwendung geeigneter Membranen bei konzentrierteren Elektrolytlösungen der Wassertransport ganz wesentlich (d. h. praktisch restlos) durch die Wanderung der wasserumhüllten Ionen bedingt ist, dass er also nicht nur nicht durch Elektroendosmose vorgetäuscht, sondern durch diese bei genügend konzentrierten Lösungen und geeigneten Diaphragmen nicht einmal wesentlich beeinflusst wird. Der Beweis hierfür wird in der Weise geführt werden, dass gezeigt wird, dass der von der Theorie vorauszusehende und auch von uns an solchen Diaphragmensubstanzen, die typische Elektroendosmose zeigen, durchweg festgestellte Einfluss von Elektrolytzusätzen auf die Elektroendosmose einer Lösung bei den für uns in Betracht kommenden höheren Elektrolytkonzentrationen stets dahin geht, dass die auf das

gleiche Potentialgefälle bezogene Elektroendosmose mit zunehmender Elektrolytkonzentration abnimmt, und zwar dies sogar in sehr starkem Masse. Für solche Diaphragmensubstanzen, für die schon in sehr verdünnten Lösungen die Elektroendosmose nur gering ist, wird demnach in konzentrierteren Lösungen diese erst recht als sehr gering vorausgesetzt werden dürfen. Zeigt sich jedoch dann bei solchen Diaphragmen in konzentrierteren Lösungen statt der zu erwartenden Abnahme eine Zunahme des Wassertransports, zudem eine Zunahme, die sehr stark von der Art des in der Lösung enthaltenen Elektrolyten abhängig ist, und zwar vom Kation nicht weniger als vom Anion, so wird zu schliessen sein, dass diese Zunahme der Flüssigkeitsverschiebung oder eventuell sogar der ganze Transport der Flüssigkeit in konzentrierteren Lösungen nicht durch die Elektroendosmose verursacht, sondern durch die elektrolytische Überführung des Wassers bedingt ist.

Versuchsteil.

Der zu den in Rede stehenden Untersuchungen verwendete Apparat (siehe Fig. 1) unterscheidet sich von dem früher[1]) benutzten im

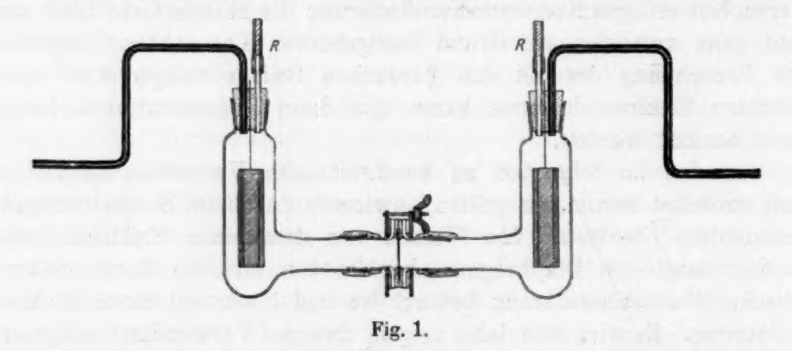


Fig. 1.

wesentlichen nur durch das Mittelstück. Statt des in Fig. 1 gezeichneten Mittelstücks, das zum Einspannen von Membranen diente, fand für diejenigen Diaphragmensubstanzen, die in Pulverform zur Verwendung kamen und ebenso für Gelatine, das in Fig. 2 gezeichnete Mittelstück Verwendung. Die Mittelstücke waren durch sorgfältig ausgeführte Schliffe mit den Elektrodengefässen verbunden. Über die Verbindungsstellen waren zum Festhalten kurze Stücke dicken Gummischlauchs gezogen.

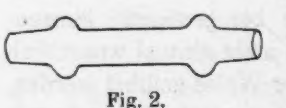


Fig. 2.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 529 (1915).

Die Messung des Flüssigkeitstransports wurde durch Beobachtung der Verschiebung der Grenzflächen in den mit den Elektrodengefässen verbundenen Kapillaren gemacht. In die Röhren *R* (Fig. 1) reichte die Flüssigkeit bis oberhalb der sie verschliessenden Quetschhähne hinein.

Von einer grösseren Anzahl von auf ihre Eignung als Diaphragmenmaterial geprüften Stoffen erwiesen sich nur Schwefelblüte, Tierkohle, Tonscheibe, Zsigmondymembran[1]), Pergamentpapier und Gelatine als für genauere Messungen geeignet. Vor der Ausführung der Messungen, die die Ermittlung der Flüssigkeitsverschiebung unter Wirkung einer angelegten Spannung bezweckten, wurde jeweils die Wasserdurchlässigkeit der betreffenden Membranen oder der Pulver, der letzteren nach Einfüllen in das Mittelstück (Fig. 2), bestimmt. Die pro Minute unter dem Druck einer Wassersäule von 150 cm durch das Zwischenstück bei eingespannten Membranen bzw. bei eingefüllten Pulvern hindurchgeflossene Wassermenge ist in den Tabellen 1 bis 6 für jedes Diaphragma angegeben. In den Tabellen sind solche Versuche, die mit dem gleichen Diaphragma und der gleichen Lösung ausgeführt wurden, jeweils unter derselben Versuchsnummer (Spalte 1) eingetragen und nur als Messung a, b, c usw. voneinander unterschieden. Im übrigen geben jedoch, wie bemerkt werden mag, die Versuchsnummern nicht die Zeitfolge der Versuche an. In Spalte 2 der Tabellen ist die Art der verwendeten Flüssigkeit, in Spalte 3 die im Voltameter abgeschiedene Wasserstoffmenge in Kubikmillimetern, reduziert auf Normaldruck und 0°, verzeichnet, in der 4. Spalte die Dauer des Stromschlusses in Minuten, in der 5. Spalte die aus den Daten von Spalte 3 und 4 sich ergebende mittlere Stromstärke, in Spalte 6 der jeweils nach Beendigung der letzten von den zu einem Versuch gehörenden Messungen bestimmte Widerstand der Scheidewand bzw. der in ihren Poren befindlichen Flüssigkeit. In Spalte 7 findet man die für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeiten benötigten Daten für das benutzte Mittelstück, entweder die Widerstandskapazität seines zylindrischen Abschnitts oder Dicke und Querschnitt des Diaphragmas. Spalte 8 enthält übersichtshalber die abgerundeten Beträge der für die Systeme: Diaphragma + darin befindlicher Flüssigkeit sich ergebenden spezifischen Leitfähigkeiten in reziproken Ohm bei 15°. In den beiden nächsten Spalten sind die Flüssigkeitsverschiebungen für die Anoden- und Kathodenseite in Kubikmillimetern angegeben, in Spalte 11 die pro hindurchgesandtes Faraday sich ergebende mittlere Verschiebung

---

[1]) Sogenannte „Membranfilter" nach Zsigmondy-Bachmann.

Tabelle 1.

Flüssigkeitsverschiebung bei Verwendung von Schwefelblüte als Diaphragmenmaterial.

Versuchs-Nr.	Flüssigkeit	H_2 cbmm	Versuchsdauer in Min.	Mittlere Stromstärke in Amp.	Diaphragmenwiderstand in Ohm	Widerstandskapazität des Mittelstücks in cm^{-1}	$\varkappa_{15}$	Verschiebung in cbmm		$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$
								Anode	Kathode		
Diaphragma I: Wasserdurchlässigkeit = 13·4 cm^3 pro Minute (bei 150 cm Wasserdruck)											
1 a	Leitfähigkeitswasser	20·5	8	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$		3·348	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-4}$	120·8	124·4	67040	9·19
1 b	„	22·1	5	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	24500	3·348	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-4}$	105·2	107·0	53850	7·38
2 a	destilliertes Wasser	15·6	4	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$		3·348	$9{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$	57·6	56·2	40900	3·70
2 b	„ „	24·23	14	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$		3·348	$9{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$	125·0	120·2	56700	5·13
2 c	„ „	8·09	2	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$		3·348	$9{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$	62·5	64·0	87600	7·92
2 d	„ „	11·30	2	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$		3·348	$9{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$	59·2	61·7	60000	5·42
2 e	„ „	11·20	2	$8{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$		3·348	$9{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$	68·0	71·2	69630	6·30
2 f	„ „	11·10	2	$7{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	37000	3·318	$9{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$	70·1	71·2	71340	6·45
3 a	0·01 n. *KCl*-Lösung	48·9	8	$8{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$		3·348	$5{\cdot}64 \cdot 10^{-4}$	67·2	68·8	15580	8·78
3 b	„	49·4	8	$8{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$	5945	3·348	$5{\cdot}64 \cdot 10^{-4}$	65·1	66·5	14930	8·42
4 a	1·0 n. *KCl*-Lösung	652·9	60	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$		3·348	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$	0·0	0·0	0·0	0·0
4 b	„	787·2	61	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	79·4	3·348	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$	0·0	0·0	0·0	0·0
Diaphragma II: Wasserdurchlässigkeit = 8·8 cm^3 pro Minute (bei 150 cm Wasserdruck)											
5 a	Leitfähigkeitswasser	9·7	6	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$		3·423	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	34·6	34·0	39620	2·26
5 b	„	26·63	2	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	59960	3·423	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	73·6	73·6	30970	1·77
6 a	0·01 n. *KCl*-Lösung	30·90	2	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$		3·423	$4{\cdot}94 \cdot 10^{-4}$	41·0	41·8	15010	7·40
6 b	„	32·20	5	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	6930	3·423	$4{\cdot}94 \cdot 10^{-4}$	38·2	38·0	13260	6·55
7 a	0·02 n. *KCl*-Lösung	256·70	20	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$		3·423	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	8·4	9·6	393·0	0·43
7 b	„	546·90	33	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$		3·423	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	24·8	20·0	458·8	0·50
7 c	„	260·0	19	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	3155	3·423	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	10·4	12·8	500·0	0·54
8 a	1·0 n. *KCl*-Lösung	9591·0	59	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$		3·423	$4{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$	0·0	0·0	0·0	0·0
8 b	„	6248·0	32	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$	80·4	3·423	$4{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$	0·0	0·0	0·0	0·0

Tabelle 2. Flüssigkeitsverschiebung bei Verwendung von Tierkohle als Diaphragmenmaterial.

Versuchs-Nr.	Flüssigkeit	H_2 cbmm	Versuchsdauer in Min.	Mittlere Stromstärke in Amp.	Diaphragmenwiderstand in Ohm	Widerstandskapazität des Mittelstücks in cm^{-1}	$\varkappa_{15}$	Verschiebung in cbmm		$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}\cdot\varkappa$
								Anode	Kathode		
	Diaphragma I: Wasserdurchlässigkeit = 0·21 cm^3 pro Minute (bei 150 cm Wasserdruck)										
9 a	Leitfähigkeitswasser	1330	76	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$		3·31	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	26·0	23·4	208·1	0·139
9 b	„	395·5	49	$1{\cdot}16 \cdot 10^{-3}$	4958	3·31	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	14·7	13·5	399·8	0·267
10 a	0·01 n. KCl-Lösung	83·8	28	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$		3·31	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	4·4	4·9	622·0	2·63
10 b	„	193·0	40	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	784	3·31	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	16·7	6·8	682·0	2·88
11 a	0·02 n. KCl-Lösung	583	7	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$		3·31	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	20·8	17·0	366·6	3·6
11 b	„	1034	35	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$		3·31	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	49·8	33·0	449·0	4·5
11 c	„	1640	70	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$		3·31	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	65·8	52·0	402·7	4·0
11 d	„	1229	58	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	332	3·31	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	34·4	25·2	271·8	2·7
12	1·0 n. KCl-Lösung	4145	63	$9{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	30	3·31	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-1}$	9·06	7·04	24·4	2·7
	Diaphragma II: Wasserdurchlässigkeit = 0·25 cm^3 pro Minute (bei 150 cm Wasserdruck)										
13 a	Leitfähigkeitswasser	101·7	40	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$		3·423	$7{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	5·28	6·6	654·1	0·48
13 b	„	255·3	41	$8{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$		3·423	$7{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	10·40	8·3	410·4	0·30
13 c	„	350·0	56	$8{\cdot}98 \cdot 10^{-4}$	4690	3·423	$7{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	12·93	14·0	431·5	0·32
14 a	0·01 n. KCl-Lösung	865·4	23	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$		3·423	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	114·8	45·4	1037	5·0
14 b	„	278·9	27	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$		3·423	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	14·8	22·4	748	3·6
14 c	„	312·8	39	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$		3·423	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	23·6	19·2	766	3·7
14 d	„	247·2	32	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	707	3·423	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	25·2	15·2	916	4·4
15 a	0·02 n. KCl-Lösung	783	68	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$		3·423	$9{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	37·4	6·16	309·7	2·8
15 b	„	1740	20	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$		3·423	$9{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	42·6	48·0	292·0	2·6
15 c	„	1373	30	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	379	3·423	$9{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	70·4	31·7	417·0	3·8
16 a	1·0 n. KCl-Lösung	367·4	50	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$		3·423	$1{\cdot}16 \cdot 10^{-1}$	2·2	1·15	52·60	6·1
16 b	„	490·8	30	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	29·4	3·423	$1{\cdot}16 \cdot 10^{-1}$	3·1	2·7	67·8	7·8

Tabelle 3. Flüssigkeitsverschiebung bei Verwendung einer Tonscheibe als Diaphragma.

Versuchs-Nr.	Flüssigkeit	H_2 cbmm	Versuchsdauer in Min.	Mittlere Stromstärke in Amp.	Diaphragmenwiderstand in Ohm	Diaphragma		$\varkappa_{15}$	Verschiebung in cbmm		$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$
						Dicke in cm	wirks. Querschnitt in cm²		Anode	Kathode		
Tonscheibe I: Wasserdurchlässigkeit = 0·08 cm³ pro Minute (bei 150 cm Wasserdruck)												
17 a	Leitfähigkeitswasser	21·9	10	$3·1 \cdot 10^{-4}$		0·42	2·2	$5·2 \cdot 10^{-5}$	20·4	95·6	29690	1·54
17 b	„	38·4	8	$6·7 \cdot 10^{-4}$		0·42	2·2	$5·2 \cdot 10^{-5}$	25·0	124·6	21820	1·13
17 c	„	30·8	8	$5·5 \cdot 10^{-4}$	3670	0·42	2·2	$5·2 \cdot 10^{-5}$	30·2	103·0	24220	1·26
18 a	0·01 n. KCl-Lösung	73	5	$2·1 \cdot 10^{-3}$		0·42	2·2	$2·9 \cdot 10^{-4}$	112·5	112·4	17260	4·99
18 b	„	74·2	5	$2·13 \cdot 10^{-3}$	659	0·42	2·2	$2·9 \cdot 10^{-4}$	113·0	115·0	17220	4·98
19 a	0·02 n. KCl-Lösung	63·6	4	$2·3 \cdot 10^{-3}$		0·42	2·2	$4·9 \cdot 10^{-4}$	49·3	51·0	8840	4·38
19 b	„	117·8	7	$2·4 \cdot 10^{-3}$	385	0·42	2·2	$4·9 \cdot 10^{-4}$	105·0	106·6	10060	4·99
20	1·0 n. KCl-Lösung	3672	30	$1·7 \cdot 10^{-2}$	13·1	0·42	2·2	$1·45 \cdot 10^{-2}$	26·7	25·8	80	1·17
Tonscheibe II: Wasserdurchlässigkeit = 0·07 cm³ pro Minute (bei 150 cm Wasserdruck)												
21 a	Leitfähigkeitswasser	35	6	$8·4 \cdot 10^{-4}$		0·43	2·1	$4·8 \cdot 10^{-5}$	41·8	95·8	22010	1·06
21 b	„	53·7	11	$7·0 \cdot 10^{-4}$	4243	0·43	2·1	$4·8 \cdot 10^{-5}$	62·5	118	18800	0·91
22 a	0·01 n. KCl-Lösung	52·1	5	$1·5 \cdot 10^{-3}$		0·43	2·1	$2·7 \cdot 10^{-4}$	82	82·6	17710	4·71
22 b	„	66·7	6	$1·6 \cdot 10^{-3}$	769	0·43	2·1	$2·7 \cdot 10^{-4}$	98·5	98·7	16550	4·41
23 a	0·02 n. KCl-Lösung	96·24	6	$2·3 \cdot 10^{-3}$		0·43	2·1	$4·7 \cdot 10^{-4}$	87·2	88·5	10220	4·76
23 b	„	96·43	6	$2·3 \cdot 10^{-3}$	439	0·43	2·1	$4·7 \cdot 10^{-4}$	81·4	81·4	9459	4·41
24 a	1·0 n. KCl-Lösung	3786	27	$2·0 \cdot 10^{-2}$		0·43	2·1	$1·4 \cdot 10^{-2}$	17·7	17·6	52	0·73
24 b	„	4780	20	$3·5 \cdot 10^{-2}$	14·7	0·43	2·1	$1·4 \cdot 10^{-2}$	27·4	29·8	67	0·93

Tabelle 4. Flüssigkeitsverschiebung bei Verwendung von Zsigmondymembran als Diaphragma.

Versuchs-Nr.	Flüssigkeit	H_2 cbmm	Versuchsdauer in Min.	Mittlere Stromstärke in Amp.	Diaphragmenwiderstand in Ohm	Diaphragma: Dicke in cm	Diaphragma: wirks. Querschnitt in cm²	$\varkappa_{15}$	Verschiebung in cbmm: Anode	Verschiebung in cbmm: Kathode	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}\cdot\varkappa$
Zsigmondymembran I: Wasserdurchlässigkeit = 1·9 cm³ pro Minute (bei 150 cm Wasserdruck).												
25 a	Leitfähigkeitswasser	3·2	7	$8{\cdot}3\cdot10^{-5}$		0·03	2·1	$6{\cdot}1\cdot10^{-5}$	121·5	124	429900	26·6
25 b	„	4·0	8	$5{\cdot}7\cdot10^{-5}$	234	0·03	2·1	$6{\cdot}1\cdot10^{-5}$	115·6	117	325800	19·9
26 a	0·01 n. KCl-Lösung	217·5	56	$5{\cdot}6\cdot10^{-4}$		0·03	2·1	$7{\cdot}8\cdot10^{-4}$	67	67·7	3470	2·70
26 b	„	152·9	16	$1{\cdot}4\cdot10^{-3}$	18·4	0·03	2·1	$7{\cdot}8\cdot10^{-4}$	70·1	75	5320	4·13
27 a	0·02 n. KCl-Lösung	638·7	40	$2{\cdot}3\cdot10^{-3}$		0·03	2·1	$1{\cdot}3\cdot10^{-3}$	61·2	61·5	1075	1·45
27 b	„	410·5	11	$5{\cdot}3\cdot10^{-3}$		0·03	2·1	$1{\cdot}3\cdot10^{-3}$	95	92·5	2620	3·45
27 c	„	378·2	11	$4{\cdot}9\cdot10^{-3}$	10·6	0·03	2·1	$1{\cdot}3\cdot10^{-3}$	84·5	85·2	2510	3·38
28 a	1·0 n. KCl-Lösung	6544	51	$1{\cdot}8\cdot10^{-2}$		0·03	2·1	$3{\cdot}8\cdot10^{-2}$	13·2	18·0	28·1	1·06
28 b	„	4382	36	$1{\cdot}7\cdot10^{-2}$	0·38	0·03	2·1	$3{\cdot}8\cdot10^{-2}$	15·4	14·9	40·2	1·50
Zsigmondymembran II: Wasserdurchlässigkeit = 2·0 cm³ pro Minute (bei 150 cm Wasserdruck).												
29 a	Leitfähigkeitswasser	2·4	3	$1{\cdot}1\cdot10^{-4}$		0·03	2·2	$6{\cdot}5\cdot10^{-5}$	94·5	93·7	439600	28·8
29 b	„	5·3	5	$1{\cdot}5\cdot10^{-4}$		0·03	2·2	$6{\cdot}5\cdot10^{-5}$	109·0	109·0	230500	15·1
29 c	„	2·4	3	$1{\cdot}1\cdot10^{-4}$	208	0·03	2·2	$6{\cdot}5\cdot10^{-5}$	101·5	97·6	464900	30·5
30 a	0·01 n. KCl-Lösung	145·2	24	$8{\cdot}7\cdot10^{-4}$		0·03	2·2	$8{\cdot}0\cdot10^{-4}$	33	34·2	2590	2·08
30 b	„	31·8	4	$1{\cdot}1\cdot10^{-3}$		0·03	2·2	$8{\cdot}0\cdot10^{-4}$	12	9·2	3772	2·99
30 c	„	259·3	27	$1{\cdot}4\cdot10^{-3}$		0·03	2·2	$8{\cdot}0\cdot10^{-4}$	54·5	51·5	2288	1·84
30 d	„	217·3	19	$1{\cdot}6\cdot10^{-3}$	17	0·03	2·2	$8{\cdot}0\cdot10^{-4}$	56	50·8	2751	2·21
31 a	0·02 n. KCl-Lösung	569·5	34	$2{\cdot}4\cdot10^{-3}$		0·03	2·2	$1{\cdot}3\cdot10^{-3}$	22·6	23·8	457	0·60
31 b	„	667·7	30	$3{\cdot}2\cdot10^{-3}$		0·03	2·2	$1{\cdot}3\cdot10^{-3}$	73·0	67·7	1180	1·52
31 c	„	706·5	32	$3{\cdot}17\cdot10^{-3}$	10·6	0·03	2·2	$1{\cdot}3\cdot10^{-3}$	64·2	64·2	1017	1·31
32 a	1·0 n. KCl-Lösung	3924	60	$9{\cdot}4\cdot10^{-3}$		0·03	2·2	$5{\cdot}2\cdot10^{-2}$	16	23·5	53·2	2·7
32 b	„	5444	62	$1{\cdot}2\cdot10^{-2}$		0·03	2·2	$5{\cdot}2\cdot10^{-2}$	0	0	0	0
32 c	„	8793	44	$2{\cdot}9\cdot10^{-2}$		0·03	2·2	$5{\cdot}2\cdot10^{-2}$	0	0	0	0
32 d	„	12650	77	$2{\cdot}3\cdot10^{-2}$	0·26	0·03	2·2	$5{\cdot}2\cdot10^{-2}$	0	0	0	0

Tabelle 5.

Flüssigkeitsverschiebung in Lösungen, deren Mittelschicht gelatiniert worden war. Wasserdurchlässigkeit der gelatinierten Schicht: praktisch = 0.

Versuchs-Nr.	Flüssigkeit	H_2 cbmm	Versuchsdauer in Min.	Mittlere Stromstärke in Amp.	Diaphragmenwiderstand in Ohm	Widerstandskapazität des Mittelstücks in cm^{-1}	$\varkappa_{15}$	Verschiebung in cbmm		$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$
								Anode	Kathode		
33 a	Leitfähigkeitswasser	39·4	30	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	-	2·93	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	— 8·89	— 8·26	— 2439	— 0·348
33 b	„	64·9	30	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	20530	2·93	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	— 16·55	— 13·20	— 2570	— 0·366
34 a	„	39·7	35	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$		2·891	$9{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	— 13·8	— 10·4	— 3414	— 0·324
34 b	„	91·5	37	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	30500	2·891	$9{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	— 21·4	— 14·1	— 2174	— 0·206
35	„	193·4	34	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	25550	2·93	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-4}$	— 39·5	— 30·6	— 2031	— 0·234
36	„	221·9	60	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	21341	2·813	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	45	48·7	2368	0·312
37	„	194·7	60	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	21740	2·93	$1{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$	55·1	61·0	3341	0·451
38 a	„	91·7	35	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$		2·529	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	— 4·0	— 4·8	— 537·8	— 0·251
38 b	„	131·8	36	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$		2·529	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	— 5·9	— 6·9	— 544·1	— 0·255
38 c	„	300·3	48	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	5410	2·529	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	5·45	17·3	424·6	0·198
39	„	193·4	34	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	25550	2·529	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	— 50·4	— 41·5	— 2662	— 0·263
40	Destilliertes Wasser	360·7	31	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$	13146	2·93	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	75	91·8	2592	0·58
41	„	185·9	69	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	13100	2·93	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	45	45·4	2726	0·61
42 a	„	305·3	37	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$		2·587	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	83·2	81·6	3021	0·80
42 b	„	464·5	44	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	9811	2·587	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	131·0	130·0	3148	0·83
43 a	„	76·4	33	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$		2·968	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	— 18·3	— 17·8	— 2648	— 0·13
43 b	„	85·3	34	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	60805	2·968	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	— 17·9	— 17·9	— 2352	— 0·115
44 a	0·001 n. KCl-Lösung	639·6	48	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	10418	2·455	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	25·4	21·5	410·9	0·097
44 b	„	652·6	51	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	10430	2·455	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	24·2	25·4	425·8	0·10
45	0·002 n. KCl-Lösung	1438·6	60	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	7567	2·529	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	53·2	55	422	0·141
46	„	199·2	10	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	5340	2·93	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	5·6	5·9	324	0·178

44 a	0·001 n. *KCl*-Lösung	639·6	48	1·9 · 10⁻³	10418	2·455	2·3 · 10⁻⁴	25·4	21·5	410·9	0·097
44 b	„	652·6	51	1·8 · 10⁻³	10430	2·455	2·3 · 10⁻⁴	24·2	25·4	425·8	0·10
45	0·002 n. *KCl*-Lösung	1438·6	60	3·4 · 10⁻³	7567	2·529	3·3 · 10⁻⁴	53·2	55	422	0·141
46	„	199·2	10	2·8 · 10⁻³	5340	2·93	5·5 · 10⁻⁴	5·6	5·9	324	0·178
47	0·01 n. *KCl*-Lösung	2140	43	7·1 · 10⁻³	2633	2·968	1·2 · 10⁻³	51·8	46·5	257	0·290
48	„	1505	42	5·1 · 10⁻³	2193	2·455	1·1 · 10⁻³	33·3	34·8	254	0·284
49	0·02 n. *KCl*-Lösung	2074	22	1·3 · 10⁻²	1403	2·813	2·0 · 10⁻³	31·4	29·7	165	0·331
50	„	2740	20	1·9 · 10⁻²	1220	2·587	2·1 · 10⁻³	37·7	40·7	160·5	0·340
51 a	0·04 n. *KCl*-Lösung	1190	33	5·2 · 10⁻³	806	2·891	3·6 · 10⁻³	12·3	9·7	103·4	0·372
51 b	„	2540	60	6·0 · 10⁻³	760	2·891	3·8 · 10⁻³	21·4	22	95·6	0·364
52	0·1 n. *KCl*-Lösung	5371	60	1·3 · 10⁻²	325	2·93	9·0 · 10⁻³	38·4	39·6	84·1	0·757
53	„	4631	60	1·1 · 10⁻²	288	2·529	8·8 · 10⁻³	33·1	35·2	84·6	0·745
54	1·0 n. *KCl*-Lösung	8008	90	1·3 · 10⁻²	46	2·93	6·3 · 10⁻²	14·8	18·5	24·74	1·57
55	„	6095	60	1·5 · 10⁻²	38	2·587	6·8 · 10⁻²	13·5	12·0	24·76	1·68
56 a	0·001 n. *NaCl*-Lösung	499·7	30	2·4 · 10⁻⁴	5390	2·93	5·4 · 10⁻⁴	— 27·6	— 24·2	— 581·0	— 0·315
56 b	„	633·7	34	2·7 · 10⁻⁴	3930	2·587	6·6 · 10⁻⁴	— 35·9	— 28·8	— 572·3	— 0·377
57	0·01 n. *NaCl*-Lösung	1852	48	5·5 · 10⁻³	2060	2·813	1·4 · 10⁻³	— 13·85	— 9·6	— 70·95	— 0·097
58 a	0·1 n. *NaCl*-Lösung	4749	50	1·4 · 10⁻²	424	2·455	5·8 · 10⁻³	16·50	19·4	51·78	0·299
58 b	„	7043	62	1·6 · 10⁻²	349	2·968	8·5 · 10⁻³	25·7	30·8	54·33	0·461
59 a	1·0 n. *NaCl*-Lösung	5272	50	1·5 · 10⁻²	65	2·891	4·4 · 10⁻²	9·95	10·4	30·52	1·35
59 b	„	8455	60	2·0 · 10⁻²	58	2·891	4·9 · 10⁻²	11·8	13·9	25·98	1·30
60 a	0·001 n. NH_4Cl-Lösung	1118·4	96	1·67 · 10⁻³	11005	2·813	2·55 · 10⁻⁴	— 49·3	— 55·5	— 525·1	— 0·134
60 b	„	405·8	25	2·33 · 10⁻³	9655	2·455	2·54 · 10⁻⁴	— 17·2	— 21·4	— 532·8	— 0·135
61 a	0·1 n. NH_4Cl-Lösung	4542	60	1·1 · 10⁻²	323	2·891	8·9 · 10⁻³	19·3	25·2	52·36	0·469
61 b	„	5088	60	1·2 · 10⁻²	269	2·587	9·6 · 10⁻³	21·0	26·6	49·76	0·480
62 a	1·0 n. NH_4Cl-Lösung	9539	60	2·3 · 10⁻²	45·6	2·968	6·5 · 10⁻²	16·7	16·0	17·81	1·16
62 b	„	9736	62	2·2 · 10⁻²	41·7	2·587	6·2 · 10⁻²	16·8	16·2	16·57	1·03
63 a	0·001 n. *CsCl*-Lösung	370·8	23	2·3 · 10⁻³	16500	2·891	1·8 · 10⁻⁴	— 24·0	— 21·7	— 691	— 0·121
63 b	„	514·4	40	1·8 · 10⁻³	13450	2·455	1·8 · 10⁻⁴	— 45·0	— 43·2	— 960	— 0·175
64 a	0·01 n. *CsCl*-Lösung	1528·5	60	3·7 · 10⁻³	3030	2·93	9·7 · 10⁻⁴	— 0·16	— 4·96	— 20·9	— 0·020
64 b	„	2527	60	5·7 · 10⁻³	2895	2·968	1·0 · 10⁻³	+ 1·2	+ 0·8	2·1	0·002
65 a	1·0 n. *CsCl*-Lösung	3039	60	7·3 · 10⁻³	35	2·813	8·0 · 10⁻³	15·05	16·3	55·15	0·443
65 b	„	6312	60	1·5 · 10⁻²	36	2·891	7·95 · 10⁻³	28·6	28·2	47·77	0·384

Tabelle 6. Flüssigkeitsverschiebung bei Verwendung von Pergamentpapier als Diaphragma. Wasserdurchlässigkeit des Diaphragmas praktisch = 0 (bei 150 cm Wasserdruck).

Versuchs-Nr.	Flüssigkeit	H_2 cbmm	Versuchsdauer in Min.	Mittlere Stromstärke in Amp.	Diaphragmenwiderstand in Ohm	Diaphragma		$\varkappa_{15}$	Verschiebung in cbmm		$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$
						Dicke in cm	wirks. Querschnitt in cm²		Anode	Kathode		
66 a	Leitfähigkeitswasser	64·8	62	$1·5 \cdot 10^{-4}$		0·0188	2·2	$1·1 \cdot 10^{-4}$	3·60	4·0	656	0·072
66 b	"	59·6	32	$2·7 \cdot 10^{-4}$	77·4	0·0188	2·2	$1·1 \cdot 10^{-4}$	8·56	6·87	1450	0·160
67 a	"	33·7	27	$1·8 \cdot 10^{-4}$		0·0188	2·1	$8·1 \cdot 10^{-5}$	2·05	4·40	1073	0·087
67 b	"	59·6	37	$2·3 \cdot 10^{-4}$	110·2	0·0188	2·1	$8·1 \cdot 10^{-5}$	5·20	8·40	1276	0·104
68	"	67·7	68	$1·4 \cdot 10^{-4}$	83·5	0·0188	2·2	$1·02 \cdot 10^{-4}$	1·36	16·0	1435	0·147
69	"	72·8	68	$1·5 \cdot 10^{-4}$	122·4	0·0188	2·1	$7·3 \cdot 10^{-5}$	1·36	15·5	1294	0·099
70	"	77·7	51	$2·18 \cdot 10^{-4}$	107·1	0·0188	2·1	$8·3 \cdot 10^{-5}$	6·5	6·6	944	0·079
71	"	152·9	60	$3·7 \cdot 10^{-4}$	85·6	0·0188	2·2	$1·0 \cdot 10^{-4}$	10·7	8·08	688	0·069
72	"	114·7	60	$2·7 \cdot 10^{-4}$	108	0·0188	2·1	$8·3 \cdot 10^{-5}$	5·9	7·75	666	0·055
73 a	"	62·7	50	$1·8 \cdot 10^{-4}$		0·0188	2·1	$7·8 \cdot 10^{-5}$	3·34	3·96	651	0·050
73 b	"	90·9	50	$2·6 \cdot 10^{-4}$	115	0·0188	2·1	$7·8 \cdot 10^{-5}$	7·75	7·40	933	0·073
74 a	"	40·0	31	$1·85 \cdot 10^{-4}$		0·0188	2·2	$9·6 \cdot 10^{-5}$	4·4	7·5	1667	0·160
74 b	"	80·2	60	$1·90 \cdot 10^{-4}$	89	0·0188	2·2	$9·6 \cdot 10^{-5}$	4·7	9·34	980	0·094
75 a	Destilliertes Wasser	73·04	39	$2·7 \cdot 10^{-4}$		0·0188	2·2	$1·02 \cdot 10^{-4}$	2·96	1·6	349·4	0·036
75 b	"	64·11	23	$4·0 \cdot 10^{-4}$	83·8	0·0188	2·2	$1·02 \cdot 10^{-4}$	3·5	4·8	726	0·074
76 a	0·001 n. *KCl*-Lösung	204·2	87	$3·37 \cdot 10^{-4}$		0·0188	2·2	$1·17 \cdot 10^{-4}$	20·8	10·8	866	0·101
76 b	"	136·9	54	$3·64 \cdot 10^{-4}$	73·3	0·0188	2·2	$1·17 \cdot 10^{-4}$	16·0	9·5	1044	0·122
77 a	"	177·9	41	$6·23 \cdot 10^{-4}$		0·0188	2·1	$1·15 \cdot 10^{-4}$	16·8	12·8	932	0·107
77 b	"	159·4	38	$6·02 \cdot 10^{-4}$	77·9	0·0188	2·1	$1·15 \cdot 10^{-4}$	15·7	10·8	932	0·107
78 a	0·002 n. *KCl*-Lösung	213·7	19	$1·8 \cdot 10^{-3}$		0·0188	2·2	$2·39 \cdot 10^{-4}$	12·8	13·3	600	0·143
78 b	"	744·1	22	$4·8 \cdot 10^{-3}$	35·8	0·0188	2·2	$2·39 \cdot 10^{-4}$	28·3	29·0	431·0	0·103
79 a	"	871	23	$5·4 \cdot 10^{-3}$		0·0188	2·1	$2·28 \cdot 10^{-4}$	29·9	33·6	403·1	0·093
79 b	"	517·2	27	$2·5 \cdot 10^{-3}$	39·2	0·0188	2·1	$2·28 \cdot 10^{-4}$	31·2	28·6	647	0·148
80 a	0·01 n. *KCl*-Lösung	286·9	70	$5·9 \cdot 10^{-4}$		0·0188	2·2	$3·5 \cdot 10^{-4}$	15·2	14·6	582	0·204
80 b	"	259·7	60	$6·2 \cdot 10^{-4}$	24·4	0·0188	2·2	$3·5 \cdot 10^{-4}$	13·2	10·4	509	0·178
81 a	"	151·5	48	$4·5 \cdot 10^{-4}$		0·0188	2·1	$3·44 \cdot 10^{-4}$	8·0	8·96	627	0·216
81 b	"	144·9	65	$3·2 \cdot 10^{-4}$	26·0	0·0188	2·1	$3·44 \cdot 10^{-4}$	9·2	5·6	572	0·197
82 a	0·02 n. *KCl*-Lösung	399·8	15	$3·8 \cdot 10^{-3}$		0·0188	2·1	$6·2 \cdot 10^{-4}$	11·2	12·8	336	0·209
82 b	"	1801	51	$5·0 \cdot 10^{-3}$		0·0188	2·1	$6·2 \cdot 10^{-4}$	43·5	50·4	292·2	0·182
82 c	"	1454	42	$4·97 \cdot 10^{-3}$		0·0188	2·1	$6·2 \cdot 10^{-4}$	38·4	36·4	288	0·179
82 d	"	873	47	$2·67 \cdot 10^{-3}$	14·4	0·0188	2·1	$6·2 \cdot 10^{-4}$	28·0	25·9	346·0	0·215
83 a	"	2580	24	$1·42 \cdot 10^{-2}$		0·0188	2·1	$5·9 \cdot 10^{-4}$	56·3	57·9	247·8	0·146
83 b	0·02 n. *KCl*-Lösung	840·4	9	$1·28 \cdot 10^{-2}$	15·17	0·0188	2·1	$5·9 \cdot 10^{-4}$	19·35	20·5	265·6	0·157
84 a	0·04 n. *KCl*-Lösung	5075	40	$1·82 \cdot 10^{-2}$		0·0188	2·1	$1·03 \cdot 10^{-3}$	76·5	78·1	170·5	0·175
84 b	"	5051	39	$1·86 \cdot 10^{-2}$	8·69	0·0188	2·1	$1·03 \cdot 10^{-3}$	68·7	66·0	149·5	0·154

83 b	0·02 n. KCl-Lösung	840·4	9	1·28 · 10^{-2}	15·17	0·0188	2·1	5·9 · 10^{-4}	19·35	20·5	265·6	0·157
84 a	0·04 n. KCl-Lösung	5075	40	1·82 · 10^{-2}		0·0188	2·1	1·03 · 10^{-3}	76·5	78·1	170·5	0·175
84 b	„	5051	39	1·86 · 10^{-2}	8·69	0·0188	2·1	1·03 · 10^{-3}	68·7	66·0	149·5	0·154
85 a	„	4751	27	2·5 · 10^{-2}		0·0188	2·1	9·7 · 10^{-4}	67·5	69·0	160·9	0·156
85 b	„	2483	16	2·23 · 10^{-2}	9·23	0·0188	2·1	9·7 · 10^{-4}	37·6	37·4	169·0	0·164
86 a	0·1 n. KCl-Lösung	3241	33	1·41 · 10^{-2}		0·0188	2·1	2·3 · 10^{-3}	19·36	21·1	71·9	0·168
86 b	„	4489	33	1·95 · 10^{-2}		0·0188	2·1	2·3 · 10^{-3}	28·6	29·0	73·8	0·172
86 c	„	3616	35	1·48 · 10^{-2}	3·84	0·0188	2·1	2·3 · 10^{-3}	22·7	23·6	73·8	0·172
87 a	„	2119	23	1·3 · 10^{-2}		0·0188	2·1	1·9 · 10^{-3}	14·15	16·0	81·6	0·159
87 b	„	3541	16	3·2 · 10^{-2}	4·60	0·0188	2·1	1·9 · 10^{-3}	19·80	23·8	70·9	0·138
88 a	1·0 n. KCl-Lösung	3445	21	2·3 · 10^{-2}		0·0188	2·1	2·4 · 10^{-2}	1·76	2·0	7·54	0·177
88 b	„	9796	40	3·5 · 10^{-2}		0·0188	2·1	2·4 · 10^{-2}	10·2	1·58	8·13	0·191
88 c	„	8764	30	4·2 · 10^{-2}	0·38	0·0188	2·1	2·4 · 10^{-2}	1·94	9·76	8·87	0·208
89 a	„	5880	43	1·9 · 10^{-2}		0·0188	2·1	2·7 · 10^{-2}	3·52	1·94	6·6	0·179
89 b	„	5957	31	2·7 · 10^{-2}	0·33	0·0188	2·1	2·7 · 10^{-2}	2·64	3·52	7·2	0·195
90	„	7456	77	1·4 · 10^{-2}	0·58	0·0188	2·2	1·47 · 10^{-2}	7·85	8·0	13·3	0·196
91	„	10200	60	2·44 · 10^{-2}	0·33	0·0188	2·1	2·7 · 10^{-2}	5·36	5·04	7·11	0·193
92	„	10200	60	2·44 · 10^{-2}	0·33	0·0188	2·2	2·59 · 10^{-2}	6·07	5·54	7·77	0·201
93	0·001 n. $LiCl$-Lösung	348·2	30	1·6 · 10^{-3}	85·6	0·0188	2·2	1·0 · 10^{-4}	25·4	26·8	839·2	0·084
94	„	348·2	30	1·6 · 10^{-3}	87·3	0·0188	2·1	1·03 · 10^{-4}	25·7	21·6	762·0	0·078
95	0·01 n. $LiCl$-Lösung	695·2	35	2·8 · 10^{-3}	45·7	0·0188	2·2	1·87 · 10^{-4}	45·6	48·8	759·9	0·142
96	„	695·2	35	2·8 · 10^{-3}	49·8	0·0188	2·1	1·80 · 10^{-4}	51·0	49·6	779·8	0·140
97	0·1 n. $LiCl$-Lösung	3411	60	8·16 · 10^{-3}	4·79	0·0188	2·2	1·78 · 10^{-3}	58·5	58·5	202	0·360
98	„	3411	60	8·16 · 10^{-3}	4·89	0·0188	2·1	1·83 · 10^{-3}	58·2	58·2	201	0·368
99	1 n. $LiCl$-Lösung	4316	60	9·9 · 10^{-3}	0·258	0·0188	2·2	3·31 · 10^{-2}	5·46	5·02	24·48	0·81
100	„	4316	60	9·9 · 10^{-3}	0·266	0·0188	2·1	3·37 · 10^{-2}	6·25	5·84	26·64	0·90
101	0·001 n. $NaCl$-Lösung	264·2	30	1·26 · 10^{-3}	75·8	0·0188	2·1	1·18 · 10^{-4}	21·1	25·25	982·1	0·116
102	„	479·2	60	1·14 · 10^{-3}	80·5	0·0188	2·2	1·06 · 10^{-4}	34·4	42·6	899·4	0·095
103 a	0·01 n. $NaCl$-Lösung	392·1	37	1·52 · 10^{-3}		0·0188	2·1	2·65 · 10^{-4}	32·4	32·8	930·6	0·247
103 b	„	653·3	39	2·4 · 10^{-3}	33·8	0·0188	2·1	2·65 · 10^{-4}	47·8	49·2	831·0	0·220
104	0·1 n. $NaCl$-Lösung	2554	34	1·08 · 10^{-2}	6·21	0·0188	2·1	1·44 · 10^{-3}	32·6	40·5	169·7	0·245
105	„	3120	56	8·0 · 10^{-3}	6·08	0·0188	2·2	1·40 · 10^{-3}	35·0	38·8	141·7	0·199
106	1 n. $NaCl$-Lösung	8469	60	2·02 · 10^{-2}	0·57	0·0188	2·1	1·57 · 10^{-2}	5·37	8·45	18·03	0·284
107	„	8469	60	2·02 · 10^{-2}	0·535	0·0188	2·2	1·60 · 10^{-2}	6·16	8·08	18·31	0·293
103	0·001 n. NH_4Cl-Lösung	557·4	38	2·1 · 10^{-3}	75·08	0·0188	2·2	1·14 · 10^{-4}	31·4	34·6	662·7	0·075
109	„	603·6	41	2·11 · 10^{-3}	78	0·0188	2·1	1·15 · 10^{-4}	31·1	38·6	647·2	0·074
110	0·01 n. NH_4Cl-Lösung	937·4	43	3·13 · 10^{-3}	21	0·0188	2·2	4·07 · 10^{-4}	59·0	56·6	690·2	0·281
111	„	937·4	43	3·13 · 10^{-3}	22·3	0·0188	2·1	4·02 · 10^{-4}	59·7	54·8	684·2	0·275
112	0·1 n. NH_4Cl-Lösung	5023	60	1·2 · 10^{-2}	4·26	0·0188	2·2	2·01 · 10^{-3}	45·5	34·3	86·33	0·173
113	„	4692	75	9·5 · 10^{-3}	4·26	0·0188	2·1	2·10 · 10^{-3}	45·3	34·4	87·19	0·183
114 a	1 n. NH_4Cl-Lösung	7351	54	1·95 · 10^{-2}		0·0188	2·2	2·02 · 10^{-2}	5·8	7·65	7·85	0·158
114 b	„	3860	40	1·38 · 10^{-2}	0·424	0·0188	2·2	2·02 · 10^{-2}	4·84	4·48	11·11	0·224

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Versuchs-Nr.	Flüssigkeit	H_2 cbmm	Versuchsdauer in Min.	Mittlere Stromstärke in Amp.	Diaphragmenwiderstand in Ohm	Diaphragma Dicke in cm	Diaphragma wirks. Querschnitt in cm²	$\varkappa_{15}$	Verschiebung in cbmm Anode	Verschiebung in cbmm Kathode	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}\cdot\varkappa$
115 a	1 n. NH_4Cl-Lösung	9736	62	$2·25 \cdot 10^{-2}$		0·0188	2·1	$1·79 \cdot 10^{-2}$	6·60	15·80	7·83	0·143
115 b		9539	60	$2·28 \cdot 10^{-2}$	0·5	0·0188	2·1	$1·79 \cdot 10^{-2}$	16·50	6·34	11·0	0·197
116	0·001 n. $NaBr$-Lösung	319·2	35	$1·3 \cdot 10^{-3}$	80	0·0188	2·2	$1·1 \cdot 10^{-4}$	25·5	25·0	885·6	0·097
117	"	339·2	36	$1·3 \cdot 10^{-3}$	82	0·0188	2·1	$9·8 \cdot 10^{-5}$	22·9	27·0	823·5	0·081
118	0·1 n. $NaBr$-Lösung	3238	25	$1·8 \cdot 10^{-2}$	5·2	0·0188	2·2	$1·7 \cdot 10^{-3}$	71·21	77·0	266·2	0·45
119	"	2113	15	$2·0 \cdot 10^{-2}$	4·2	0·0188	2·1	$2·0 \cdot 10^{-3}$	43·0	55·8	271·1	0·54
120	1 n. $NaBr$-Lösung	6318	35	$2·6 \cdot 10^{-2}$	0·6	0·0188	2·2	$1·5 \cdot 10^{-2}$	16·3	16·3	39·9	0·59
121	"	6093	35	$2·5 \cdot 10^{-2}$	0·5	0·0188	2·1	$1·6 \cdot 10^{-2}$	15·3	18·1	40·7	0·66
122	0·001 n. KBr-Lösung	319·2	35	$1·3 \cdot 10^{-3}$	59·6	0·0188	2·2	$1·5 \cdot 10^{-4}$	20·0	19·9	699·7	0·10
123	"	339·2	36	$1·3 \cdot 10^{-3}$	78·0	0·0188	2·1	$1·1 \cdot 10^{-4}$	21·4	22·5	724·5	0·08
124	0·1 n. KBr-Lösung	3238	25	$1·8 \cdot 10^{-2}$	4·7	0·0188	2·2	$1·9 \cdot 10^{-3}$	23·8	19·6	80·7	0·15
125	"	2113	15	$2·0 \cdot 10^{-2}$	3·7	0·0188	2·1	$2·3 \cdot 10^{-3}$	15·0	17·7	92·5	0·22
126	1 n. KBr-Lösung	6318	35	$2·6 \cdot 10^{-2}$	0·45	0·0188	2·2	$2·0 \cdot 10^{-2}$	7·0	6·32	17·8	0·36
127	"	6093	35	$2·5 \cdot 10^{-2}$	0·37	0·0188	2·1	$2·3 \cdot 10^{-2}$	6·85	7·80	19·46	0·44
128	0·001 n. NaJ-Lösung	399·8	30	$1·9 \cdot 10^{-3}$	81	0·0188	2·2	$1·1 \cdot 10^{-4}$	32·0	30·3	872·2	0·10
129	"	453·2	30	$2·2 \cdot 10^{-3}$	87	0·0188	2·1	$9·8 \cdot 10^{-5}$	30·9	32·4	781·7	0·08
130	0·01 n. NaJ-Lösung	872	30	$4·1 \cdot 10^{-3}$	37	0·0188	2·1	$2·4 \cdot 10^{-4}$	48·8	48·5	642·1	0·15
131	"	956·5	30	$4·5 \cdot 10^{-3}$	40	0·0188	2·2	$2·1 \cdot 10^{-4}$	49·0	49·4	593·4	0·12
132	0·1 n. NaJ-Lösung	3173	30	$1·5 \cdot 10^{-2}$	4·5	0·0188	2·1	$1·6 \cdot 10^{-3}$	31·7	32·4	130·7	0·21
133	"	3293	30	$1·6 \cdot 10^{-2}$	3·85	0·0188	2·2	$1·9 \cdot 10^{-3}$	34·2	34·7	134·7	0·25
134	0·001 n. KJ-Lösung	399·8	30	$1·9 \cdot 10^{-3}$	61	0·0188	2·2	$1·4 \cdot 10^{-4}$	22·8	22·4	632·8	0·09
135	"	453·2	30	$2·2 \cdot 10^{-3}$	81	0·0188	2·1	$1·1 \cdot 10^{-4}$	24·8	23·4	595·2	0·07
136	0·01 n. KJ-Lösung	872	30	$4·1 \cdot 10^{-3}$	31·6	0·0188	2·2	$2·7 \cdot 10^{-4}$	36·2	38·5	484·1	0·13
137	"	956·5	30	$4·5 \cdot 10^{-3}$	38·8	0·0188	2·1	$2·3 \cdot 10^{-4}$	37·8	36·4	451·5	0·10
138	0·1 n. KJ-Lösung	3173	30	$1·5 \cdot 10^{-2}$	3·4	0·0188	2·2	$2·5 \cdot 10^{-3}$	26·4	28·0	105·06	0·26
139	"	3293	30	$1·6 \cdot 10^{-2}$	4·5	0·0188	2·1	$2·0 \cdot 10^{-3}$	27·4	28·1	103·40	0·21
140	0·001 n. $MgCl_2$-Lösung	411	30	$1·9 \cdot 10^{-3}$	74·5	0·0188	2·1	$1·2 \cdot 10^{-4}$	24·9	29·2	738·0	0·09
141	"	373·6	30	$1·8 \cdot 10^{-3}$	61·0	0·0188	2·2	$1·4 \cdot 10^{-4}$	23·6	23·8	710·1	0·10
142	0·1 n. $MgCl_2$-Lösung	4524	50	$1·3 \cdot 10^{-2}$	4·9	0·0188	2·1	$1·8 \cdot 10^{-3}$	23·5	23·6	68·27	0·12
143	"	4560	60	$1·1 \cdot 10^{-2}$	4·5	0·0188	2·2	$1·95 \cdot 10^{-3}$	21·3	22·2	63·52	0·12
144	1·0 n. $MgCl_2$-Lösung	6380	55	$1·6 \cdot 10^{-2}$	1·2	0·0188	2·1	$7·5 \cdot 10^{-3}$	— 8·36	— 9·07	— 4·28	— 0·03
145	"	7411	45	$2·3 \cdot 10^{-2}$	1·0	0·0188	2·2	$8·5 \cdot 10^{-3}$	— 7·04	— 11·35	— 2·9	— 0·02
146	0·001 n. $CaCl_2$-Lösung	411	30	$1·9 \cdot 10^{-3}$	69	0·0188	2·1	$1·3 \cdot 10^{-4}$	19·7	19·9	539·2	0·07
147	0·001 n. $CaCl_2$-Lösung	373·6	30	$1·8 \cdot 10^{-3}$	53·5	0·0188	2·2	$1·6 \cdot 10^{-4}$	20·2	17·1	560·3	0·09
148	0·1 n. $CaCl_2$-Lösung	4524	50	$1·3 \cdot 10^{-2}$	6·6	0·0188	2·1	$1·3 \cdot 10^{-3}$	11·1	11·8	38·87	0·05
149	"	4560	60	$1·1 \cdot 10^{-2}$	6·0	0·0188	2·2	$1·4 \cdot 10^{-3}$	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

147	0.001 n. $CaCl_2$-Lösung	373.6	30	$1.8 \cdot 10^{-3}$	53.5	0.0188	2.2	$1.6 \cdot 10^{-4}$	20.2	17.1	560.3	0.09
148	0.1 n. $CaCl_2$-Lösung	4524	50	$1.3 \cdot 10^{-2}$	6.6	0.0188	2.1	$1.3 \cdot 10^{-3}$	11.1	11.8	38.87	0.05
149	„	4560	60	$1.1 \cdot 10^{-2}$	6.0	0.0188	2.2	$1.4 \cdot 10^{-3}$	11.3	11.85	39.01	0.05
150	1.0 n. $CaCl_2$-Lösung	6380	55	$1.6 \cdot 10^{-2}$	0.9	0.0188	2.1	$9.95 \cdot 10^{-3}$	− 8.96	− 9.04	− 4.41	− 0.04
151	„	7411	45	$2.3 \cdot 10^{-2}$	0.8	0.0188	2.2	$1.1 \cdot 10^{-2}$	− 9.76	− 9.84	− 3.42	− 0.04
152	0.001 n. $SrCl_2$-Lösung	302.7	15	$2.9 \cdot 10^{-3}$	63	0.0188	2.1	$1.4 \cdot 10^{-4}$	14.25	14.08	524	0.07
153	„	457.8	30	$2.3 \cdot 10^{-3}$	57	0.0188	2.2	$1.5 \cdot 10^{-4}$	20.60	21.20	491.8	0.07
154 a	0.1 n. $SrCl_2$-Lösung	1403	20	$1.0 \cdot 10^{-2}$		0.0188	2.1	$1.4 \cdot 10^{-3}$	2.11	0.352	20.12	0.03
154 b	„	3918	29	$1.9 \cdot 10^{-2}$	6.2	0.0188	2.1	$1.4 \cdot 10^{-3}$	2.73	1.46	16.27	0.02
155	„	8739	50	$2.5 \cdot 10^{-2}$	5.8	0.0188	2.2	$1.5 \cdot 10^{-3}$	5.28	5.45	17.18	0.03
156	1.0 n. $SrCl_2$-Lösung	4550	30	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0.75	0.0188	2.1	$1.2 \cdot 10^{-2}$	−11.9	−11.70	− 18.21	− 0.21
157	„	3989	51	$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.75	0.0188	2.2	$1.1 \cdot 10^{-2}$	−10.55	− 9.9	− 17.88	− 0.20
158	0.001 n. $BaCl_2$-Lösung	302.7	15	$2.9 \cdot 10^{-3}$	61	0.0188	2.1	$1.5 \cdot 10^{-4}$	12.0	11.45	433.8	0.06
159	„	457.8	30	$2.3 \cdot 10^{-3}$	57	0.0188	2.2	$1.5 \cdot 10^{-4}$	20.4	17.20	460.3	0.07
160 a	0.1 n. $BaCl_2$-Lösung	1403	20	$1.0 \cdot 10^{-2}$		0.0188	2.1	$1.5 \cdot 10^{-3}$	− 1.28	− 1.76	− 6.03	− 0.01
160 b	„	3918	29	$1.9 \cdot 10^{-2}$	6.1	0.0188	2.1	$1.5 \cdot 10^{-3}$	− 0.76	− 2.48	+ 1.47	+ 0.002
161	„	8739	50	$2.5 \cdot 10^{-2}$	5.9	0.0188	2.2	$1.4 \cdot 10^{-3}$	−10.15	−10.65	− 7.22	− 0.01
162	1 n. $BaCl_2$-Lösung	4550	30	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0.7	0.0188	2.1	$1.3 \cdot 10^{-2}$	−13.75	−13.05	− 26.16	− 0.33
163	„	3989	51	$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.7	0.0188	2.2	$1.2 \cdot 10^{-2}$	− 8.70	−14.60	− 26.03	− 0.32
164	0.001 n. $MgBr_2$-Lösung	431.5	30	$2.0 \cdot 10^{-3}$	92	0.0188	2.1	$9.7 \cdot 10^{-5}$	27.1	26.8	699.1	0.07
165	„	431.5	30	$2.0 \cdot 10^{-3}$	92	0.0188	2.2	$9.3 \cdot 10^{-5}$	25.6	26.5	675.7	0.06
166	0.1 n. $MgBr_2$-Lösung	4610	30	$2.2 \cdot 10^{-2}$	6.3	0.0188	2.1	$1.4 \cdot 10^{-3}$	29.0	29.6	83.15	0.12
167	„	3399	30	$1.6 \cdot 10^{-2}$	6.0	0.0188	2.2	$1.4 \cdot 10^{-3}$	19.9	22.9	82.47	0.12
168	1.0 n. $MgBr_2$-Lösung	4679	30	$2.2 \cdot 10^{-2}$	1.0	0.0188	2.1	$8.9 \cdot 10^{-3}$	− 4.05	− 4.05	+ 2.3	0.020
169	„	5100	30	$2.4 \cdot 10^{-2}$	1.0	0.0188	2.1	$8.9 \cdot 10^{-3}$	− 3.60	− 4.67	+ 2.9	0.026
170	„	4219	40	$1.5 \cdot 10^{-2}$	1.0	0.0188	2.2	$8.5 \cdot 10^{-3}$	− 4.22	− 2.29	+ 3.35	0.028
171	0.001 n. $CaBr_2$-Lösung	431.5	30	$2.0 \cdot 10^{-3}$	77.5	0.0188	2.2	$1.1 \cdot 10^{-4}$	24.8	19.2	570.7	0.063
172	„	431.5	30	$2.0 \cdot 10^{-3}$	69.0	0.0188	2.1	$1.3 \cdot 10^{-4}$	22.7	24.6	613.5	0.08
173	0.1 n. $CaBr_2$-Lösung	4610	30	$2.2 \cdot 10^{-2}$	5.7	0.0188	2.2	$1.5 \cdot 10^{-3}$	17.6	18.25	56.54	0.08
174	„	3399	30	$1.6 \cdot 10^{-2}$	5.9	0.0188	2.1	$1.5 \cdot 10^{-3}$	13.6	13.60	57.80	0.09
175	1 n. $CaBr_2$-Lösung	4679	30	$2.2 \cdot 10^{-2}$	0.7	0.0188	2.2	$1.2 \cdot 10^{-2}$	− 6.56	− 6.25	− 2.34	− 0.029
176	„	5100	30	$2.4 \cdot 10^{-2}$	0.7	0.0188	2.2	$1.2 \cdot 10^{-2}$	−10.2	− 6.25	− 5.07	− 0.062
177	„	4219	40	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.72	0.0188	2.1	$1.2 \cdot 10^{-2}$	− 6.8	− 6.2	− 4.32	− 0.053
178	0.001 n. $SrBr_2$-Lösung	390.5	30	$1.9 \cdot 10^{-3}$	63	0.0188	2.1	$1.4 \cdot 10^{-4}$	18	21.5	567.6	0.079
179	„	393	30	$1.9 \cdot 10^{-3}$	57	0.0188	2.2	$1.5 \cdot 10^{-4}$	20.7	20.7	589.6	0.088
180	0.1 n. $SrBr_2$-Lösung	2980	35	$1.2 \cdot 10^{-2}$	5.4	0.0188	2.1	$1.7 \cdot 10^{-3}$	12.15	12.3	58.94	0.098
181	„	4333	38	$1.6 \cdot 10^{-2}$	5.2	0.0188	2.2	$1.6 \cdot 10^{-3}$	17.35	18.65	59.50	0.098
182	1.0 n. $SrBr_2$-Lösung	4078	30	$1.9 \cdot 10^{-2}$	0.68	0.0188	2.1	$1.3 \cdot 10^{-2}$	− 6.5	− 6.5	− 4.84	− 0.063
183	„	4002	40	$1.4 \cdot 10^{-2}$	0.65	0.0188	2.2	$1.3 \cdot 10^{-2}$	− 6.95	− 5.45	− 4.34	− 0.057
184	0.001 n. $BaBr_2$-Lösung	390.5	30	$1.9 \cdot 10^{-3}$	59	0.0188	2.1	$1.5 \cdot 10^{-4}$	16.8	17.05	486.5	0.073
185	„	393.0	30	$1.9 \cdot 10^{-3}$	59	0.0188	2.2	$1.4 \cdot 10^{-4}$	16.3	19.4	507.0	0.073
186	0.1 n. $BaBr_2$-Lösung	2980	35	$1.2 \cdot 10^{-2}$	5.0	0.0188	2.1	$1.8 \cdot 10^{-3}$	10.3	5.6	39.86	0.071

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Versuchs-Nr.	Flüssigkeit	H_2 cbmm	Versuchsdauer in Min.	Mittlere Stromstärke in Amp.	Diaphragmenwiderstand in Ohm	Diaphragma: Dicke in cm	Diaphragma: wirks. Querschnitt in cm²	$\varkappa_{15}$	Verschiebung in cbmm: Anode	Verschiebung in cbmm: Kathode	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv'}{F} \cdot \varkappa$
187	0·1 n. $BaBr_2$-Lösung	4333	38	$1·6 \cdot 10^{-2}$	4·8	0·0188	2·2	$1·8 \cdot 10^{-3}$	9·05	10·9	35·80	0·06
188	1·0 n. $BaBr_2$-Lösung	4078	30	$1·9 \cdot 10^{-2}$	0·72	0·0188	2·1	$1·2 \cdot 10^{-2}$	— 9·45	—11·0	— 18·1	— 0·22
189	„	4002	40	$1·4 \cdot 10^{-2}$	0·70	0·0188	2·2	$1·2 \cdot 10^{-2}$	— 8·40	—25·0	— 15·0	— 0·18
190	0·001 n. $RbCl$-Lösung	440·6	30	$2·1 \cdot 10^{-3}$	74·6	0·0188	2·1	$1·2 \cdot 10^{-4}$	23·8	23·4	599·6	0·07
191	„	440·6	30	$2·1 \cdot 10^{-3}$	57·0	0·0188	2·2	$1·5 \cdot 10^{-4}$	23·2	20·5	556·4	0·08
192	0·01 n. $RbCl$-Lösung	869·7	30	$4·1 \cdot 10^{-3}$	35·7	0·0188	2·1	$2·5 \cdot 10^{-4}$	33·2	32·7	426·1	0·11
193	„	869·7	30	$4·1 \cdot 10^{-3}$	40·7	0·0188	2·2	$2·1 \cdot 10^{-4}$	33·6	31·6	415·2	0·09
194	0·1 n. $RbCl$-Lösung	4416	50	$1·2 \cdot 10^{-2}$	4·5	0·0188	2·1	$2·0 \cdot 10^{-3}$	27·4	29·2	73·73	0·15
195	„	4416	50	$1·2 \cdot 10^{-2}$	4·5	0·0188	2·2	$1·9 \cdot 10^{-3}$	29·0	27·5	73·70	0·14
196	0·001 n. $CsCl$-Lösung	514·4	40	$1·8 \cdot 10^{-3}$	66·3	0·0188	2·1	$1·3 \cdot 10^{-4}$	22·3	24·9	513·5	0·07
197	„	370·8	33	$2·31 \cdot 10^{-3}$	53·5	0·0188	2·2	$1·6 \cdot 10^{-4}$	17·15	17·85	529·0	0·08
198	0·01 n. $CsCl$-Lösung	2377·2	60	$5·7 \cdot 10^{-3}$	41·0	0·0188	2·1	$2·2 \cdot 10^{-4}$	73·8	104	416·0	0·09
199	„	1565·3	60	$3·7 \cdot 10^{-3}$	39·0	0·0188	2·2	$2·2 \cdot 10^{-4}$	64·2	65·2	460·1	0·10
200	0·1 n. $CsCl$-Lösung	7062	67	$1·51 \cdot 10^{-2}$	4·5	0·0188	2·1	$1·9 \cdot 10^{-3}$	50·0	47·1	74·44	0·15
201	„	7085	60	$1·69 \cdot 10^{-2}$	4·5	0·0188	2·2	$2·0 \cdot 10^{-3}$	43·4	46·7	68·66	0·13
202	0·001 n. HBr-Lösung	740·7	30	$3·5 \cdot 10^{-3}$	27	0·0188	2·1	$3·3 \cdot 10^{-4}$	10·65	12·2	172·8	0·06
203	„	740·7	30	$3·5 \cdot 10^{-3}$	21	0·0188	2·2	$4·1 \cdot 10^{-4}$	10·95	11·5	169·7	0·07
204	0·1 n. HBr-Lösung	4869	40	$1·7 \cdot 10^{-2}$	1·2	0·0188	2·1	$7·4 \cdot 10^{-3}$	7·75	7·9	18·0	0·13
205	„	4869	40	$1·7 \cdot 10^{-2}$	1·0	0·0188	2·2	$8·5 \cdot 10^{-3}$	8·24	8·0	18·67	0·16
206	1 n. HBr-Lösung	4279	50	$1·2 \cdot 10^{-2}$	0·3	0·0188	2·1	$3·0 \cdot 10^{-2}$	4·49	5·90	13·58	0·40
207	„	4279	50	$1·2 \cdot 10^{-2}$	0·3	0·0188	2·2	$2·8 \cdot 10^{-2}$	4·64	3·92	11·12	0·32
208	0·001 n. HCl-Lösung	576·4	30	$2·5 \cdot 10^{-3}$	50	0·0188	2·1	$1·8 \cdot 10^{-4}$	7·92	9·85	172·7	0·034
209	„	576·4	30	$2·5 \cdot 10^{-3}$	35·5	0·0188	2·2	$2·4 \cdot 10^{-4}$	9·49	8·65	176·2	0·046
210	0·1 n. HCl-Lösung	4002	30	$1·9 \cdot 10^{-2}$	1·0	0·0188	2·1	$9·0 \cdot 10^{-3}$	5·9	5·1	15·38	0·14
211	„	4002	30	$1·9 \cdot 10^{-2}$	1·1	0·0188	2·2	$7·8 \cdot 10^{-3}$	4·08	6·4	14·66	0·11
212	„	4438	35	$1·8 \cdot 10^{-2}$	1·0	0·0188	2·1	$9·0 \cdot 10^{-3}$	6·16	5·46	14·65	0·13
213	„	4438	35	$1·8 \cdot 10^{-2}$	1·1	0·0188	2·2	$7·8 \cdot 10^{-3}$	6·56	5·52	15·23	0·12
214 a	1·0 n. HCl-Lösung	2928	30	$1·4 \cdot 10^{-2}$		0·0188	2·1	$3·0 \cdot 10^{-2}$	2·78	3·28	7·16	0·21
214 b	„	5362	30	$2·5 \cdot 10^{-2}$	0·3	0·0188	2·1	$3·0 \cdot 10^{-2}$	3·06	3·46	6·80	0·20
215 a	„	2928	30	$1·4 \cdot 10^{-2}$		0·0188	2·2	$2·8 \cdot 10^{-2}$	3·0	4·2	8·37	0·24
215 b	„	5362	30	$2·5 \cdot 10^{-2}$	0·3	0·0188	2·2	$2·8 \cdot 10^{-2}$	3·06	3·66	7·00	0·20

der Flüssigkeit $\frac{dv}{F}$ in Kubikzentimetern. Bei der Berechnung dieses letzteren Wertes ist bei den stärkeren Elektrolytlösungen auf die durch die Konzentrationsänderung bedingte Volumänderung in der früher angegebenen Weise Rücksicht genommen worden. Die Verschiebung ist positiv gerechnet, wenn sie in Richtung des positiven Stroms erfolgte. Endlich findet man in Spalte 12 das für die spezifische Elektroendosmose des untersuchten Systems charakteristische Produkt aus der auf die Einheit der hindurchgesandten Elektrizitätsmenge (Faraday) bezogenen Flüssigkeitsverschiebungen und der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ des Diaphragmas.

Diskussion der Versuchsresultate.

Der Vergleich der unter Verwendung reinen Wassers bei verschiedenen Diaphragmenmaterialien gefundenen Beträge für die Flüssigkeitsverschiebung zeigt zunächst, dass die Elektroendosmose für die verschiedenen untersuchten Stoffe von ausserordentlich verschiedener Grösse war. Während bei Verwendung einer Zsigmondymembran als Diaphragma die Verschiebung im Mittel über 370 Liter für die hindurchgesandte Elektrizitätsmenge von einem Faraday betrug, belief sie sich bei Pergamentpapier auf weniger als 1 Liter.

Beim Vergleich je zweier Diaphragmen aus dem gleichen Material findet man durchweg die Zunahme der Flüssigkeitsverschiebung pro Faraday parallel gehend mit der vermehrten Wasserdurchlässigkeit des betreffenden Diaphragmas (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7.

Diaphragma		Wasserdurchlässigkeit	Flüssigkeitsverschiebung für Wasser in Litern pro Faraday
Schwefelblüte. . .	I	13·4	63
	II	8·8	35
Tierkohle	I	0·21	0·30
	II	0·25	0·50
Ton	I	0·08	25
	II	0·07	20
Zsigmondymembran	I	1·9	377·8
	II	2·0	378·3

Bei Vergleich von Diaphragmen aus verschiedenem Material findet man diese Parallelität keineswegs. Hier ist für den Betrag der Elektroendosmose die chemische Natur des Stoffes überwiegend massgebend.

Z. B. zeigten die Schwefelblütediaphragmen lange nicht eine so hohe Flüssigkeitsverschiebung wie die Zsigmondymembranen, obgleich sie erheblich wasserdurchlässiger waren. Ebenso ist die Flüssigkeitsverschiebung bei Tierkohle wesentlich kleiner als beim Ton, obgleich die Wasserdurchlässigkeit der Diaphragmen aus ersterer bedeutend grösser als die der Tonscheiben war.

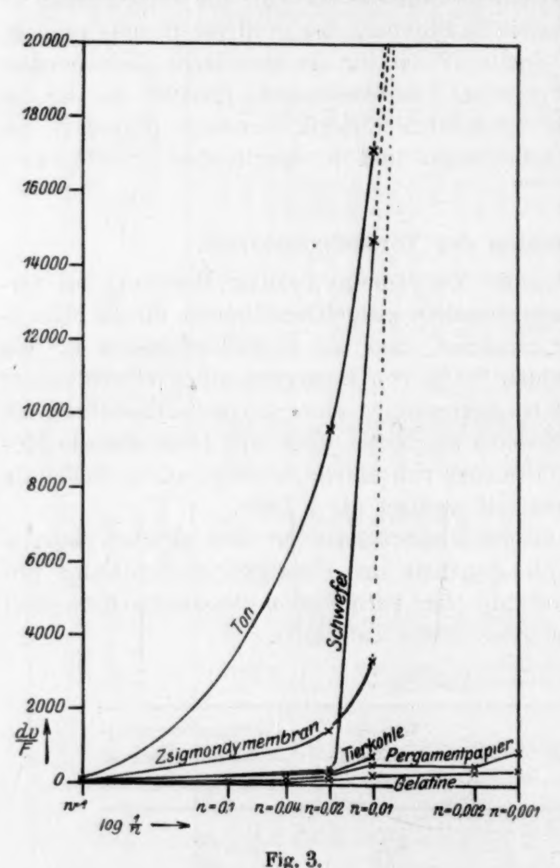


Fig. 3.

Im ganzen lassen sich die sechs untersuchten Stoffe hinsichtlich der Grösse ihrer Flüssigkeitsverschiebungen bei Versuchen mit reinem Wasser in zwei Gruppen einteilen: Zsigmondymembran, Schwefel und Ton weisen eine sehr grosse Flüssigkeitsverschiebung $\left(\frac{dv}{F}\right)$ auf, verglichen mit Gelatine, Pergamentpapier und Tierkohle. Bemerkenswerterweise erhält man ganz dieselbe Einteilung der untersuchten Stoffe, wenn man sie nach ihrem Verhalten bei den Versuchen mit Elektrolytlösungen variierender Konzentration, die mit Kaliumchloridlösungen ausgeführt sind, anordnet. In Fig. 3 sind die Flüssigkeitsverschiebungen $\frac{dv}{F}$ für verschiedene Diaphragmen in ihrer Abhängigkeit von der Äquivalentkonzentration (n) der Lösungen an Kaliumchlorid eingetragen[1]). Man sieht, dass die Stoffe der ersten

[1]) Die Fig. 3—9 enthalten jeweils die Mittelwerte aus den in den Tabellen angeführten Einzelmessungen.

Gruppe sich durch einen auffallend starken und meist in einem bestimmten Intervall ganz steil verlaufenden Abfall der Flüssigkeitsverschiebung mit zunehmender Elektrolytkonzentration auszeichnen, während bei den Stoffen der zweiten Gruppe eine vergleichsweise nur sehr geringe und allmähliche Abnahme der Flüssigkeitsverschiebung beim Fortschreiten von geringen zu höheren Konzentrationen zu konstatieren ist. Die Abnahme der transportierten Flüssigkeitsmenge mit der Konzentration des Elektrolyten, abgesehen von den alleräussersten Verdünnungen, ist, wie man auch aus allen anderen den Einfluss von Elektrolytzusätzen auf die Flüssigkeitsverschiebung betreffenden älteren Versuchen schliessen muss[1]), für Elektroendosmose typisch. Man wird daher schon auf Grund dieses Verhaltens die die erste Gruppe bildenden drei Substanzen: Zsigmondymembran, Schwefel und Ton als solche mit typischer Elektroendosmose anzusprechen haben. Es bleibt zu untersuchen, ob auch die bei den anderen drei Stoffen festgestellte Flüssigkeitsverschiebung als durch Elektroendosmose bedingt angesprochen werden kann, bzw. ob solches auch bei den mit Elektrolytlösungen höherer Konzentration angestellten Versuchen der Fall war; denn bei den Versuchen mit reinem Wasser kann es sich auch hier gewiss um nichts anderes als um Elektroendosmose gehandelt haben.

Zu diesem Zwecke muss auf die Faktoren, die für die Flüssigkeitsverschiebung, falls diese durch Elektroendosmose bedingt ist, massgebend sind, näher eingegangen werden. Da die Abhängigkeit von den dem System von aussen auferlegten Bedingungen (Stromstärke und -dauer) bei Elektroendosmose und bei elektrolytischer Wasserüberführung die gleiche ist, empfiehlt es sich, diese äusseren Faktoren bei der Betrachtung auszuschalten und einen Ausdruck zu formulieren, der nur durch dem untersuchten System selbst eigentümliche Faktoren bestimmt, eine für dieses System spezifische Grösse ist.

Wie zuerst Helmholtz[2]) im Einklang mit den damals bekannten und auch mit den späterhin noch angestellten elektroendosmotischen Messungen theoretisch abgeleitet hat, ist die Strömungsgeschwindigkeit U einer Flüssigkeit in einer Kapillaren von der Länge l und dem Querschnitt q unter Wirkung des zwischen den Enden der Strecke l bestehenden Spannungsunterschieds E gegeben durch

$$U = \frac{E \cdot q}{4\pi \cdot l\eta}(\varphi_i - \varphi_a) + \zeta \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N}, \tag{1}$$

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Auflage, 1922, S. 349 ff.

[2]) Wied. Ann. 7, 337 (1879).

wenn η den Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit, φ_a das Potential der Grenzfläche zwischen der Wand oder dem dieser fest anhaftenden Teile der Flüssigkeit und der bewegten Flüssigkeit, φ_i das in der Mitte der letzteren, ζ den Gleitungskoeffizienten der Flüssigkeit und N die nach dem Rohrinnern gerichtete Normale bedeutet. Spätere Bearbeiter der Theorie haben gezeigt[1]), dass in die Helmholtzsche Formel noch die Dielektrizitätskonstante K einzusetzen ist. Tut man dies, wobei zunächst unerörtert bleiben soll, welchen Zahlenwert man dieser zuzuteilen haben wird, und nimmt man an, dass keine Gleitung in Frage kommt, was für den Wandungen anhaftende Flüssigkeiten bestimmt zutrifft, wie schon Helmholtz bemerkte, so erhält man, wenn man noch statt der Strömungsgeschwindigkeit $U = \frac{V}{t}$ die gesamte in der Zeit t transportierte Flüssigkeitsmenge V einsetzt:

$$V = \frac{E \cdot K \cdot q \cdot t}{4 \pi l \eta} (\varphi_i - \varphi_a). \tag{2}$$

Die Gleichung lässt sich, wie bereits Helmholtz[2]) ausgeführt, v. Smoluchowski strenger begründet hat[3]), auf die durch Elektroendosmose bedingte Flüssigkeitsverschiebung eines Systems: Diaphragma + Flüssigkeit übertragen, wenn man für den Querschnitt der Kapillaren q den Diaphragmenquerschnitt Q und für die Länge der Kapillaren l die Dicke d des Diaphragmas einführt. Die Gleichung lautet also für diesen Fall:

$$V = \frac{E \cdot K \cdot Q \cdot t}{4 \pi \cdot d} (\varphi_i - \varphi_a). \tag{3}$$

Die Faktoren E und t in den Gleichungen (2) und (3) sind dem System rein äusserlich auferlegte Bedingungen. Aber auch q und l in Gleichung (2), Q und d in Gleichung (3) sind mehr äusserlich bedingt. Weite und Länge der Kapillaren, bzw. Querschnitt und Dicke des Diaphragmas können beliebig gewählt werden, während die übrigen Faktoren, also der Ausdruck $\frac{K}{4 \pi \cdot \eta} (\varphi_i - \varphi_a)$, durch die stoffliche Natur des Systems gegeben, eine dem System spezifische Grösse ist. Wir setzen daher

$$\frac{K}{4 \pi \cdot \eta} (\varphi_i - \varphi_a) = Os \tag{4}$$

---

[1]) Vgl. L. Graetz, Handbuch der Elektrizität u. des Magnetismus, Bd. II, 1921, S. 376.

[2]) A. a. O.

[3]) Siehe Graetz, a. a. O., S. 380.

und bezeichnen Os als „spezifische Elektroendosmose" des Systems.

Aus der Beziehung:

$$V = Os \cdot \frac{E \cdot q \cdot t}{l} \quad \text{bzw.} \quad V = Os \cdot \frac{E \cdot Q \cdot t}{d} \tag{5}$$

ergibt sich die Definition für die spezifische Elektroendosmose. Unter der spezifischen Elektroendosmose eines bestimmten Systems (Kapillare + Flüssigkeit bzw. Diaphragma + Flüssigkeit) verstehen wir diejenige Flüssigkeitsmenge, gemessen in Kubikzentimetern, die bei der Einwirkung eines Potentialgefälls von einem Volt pro Zentimeter senkrecht zur Bewegungsrichtung der Flüssigkeit pro Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts der Kapillare, bzw. des Diaphragmas in der Richtung auf die Stelle niedrigeren Potentials hindurchgepresst wird[1]).

Da die Proportionalität der auf Grund von Elektroendosmose bewegten Flüssigkeitsmenge mit der angelegten Potentialdifferenz, mit der Zeit sowie mit dem Querschnitt und dem reziproken Wert der Länge der Kapillare, bzw. der Dicke des Diaphragmas für ein gegebenes System sowohl theoretisch wie auch auf Grund einer ausreichenden Zahl von Messungen feststeht, wäre in den von uns untersuchten Fällen die spezifische Elektroendosmose durch den experimentell bestimmten Ausdruck $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$ nach Division desselben mit 96500 für jedes der von uns untersuchten Systeme unmittelbar gegeben, falls wir es durchweg mit reiner Elektroendosmose zu tun hätten.

Denn es gilt:

$$\frac{E \cdot Q \cdot t}{d} = J \cdot t \cdot \frac{W \cdot Q}{d},$$

wenn J die Stromstärke und W den Widerstand des Diaphragmas (einschliesslich darin befindlicher Flüssigkeit) bedeutet. Führen wir statt W die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ ein und messen das Produkt $J \cdot t$ in Faraday (F) statt in Coulomb, so folgt aus (5):

$$Os = \frac{V}{96500 \cdot F} \cdot \varkappa. \tag{6}$$

Für die Grösse der spezifischen Elektroendosmose ist vor allen Dingen von Bedeutung der Potentialunterschied $\varphi_i - \varphi_a$. Unter diesem

[1]) Die vorliegende Definition schliesst sich eng an die früher gegebene an. Sie unterscheidet sich von ihr nur durch die in der älteren Arbeit noch nicht zum Ausdruck gebrachte Eliminierung des Querschnitts.

hat man in den Fällen, in denen die Wand von der Flüssigkeit benetzt wird, nicht die gesamte Spannungsdifferenz zwischen Flüssigkeit und Wand, sondern die für die Bewegung der Flüssigkeit allein massgebende Differenz zwischen dem Potential des in nächster Nachbarschaft der Wand befindlichen unbewegten Teils der Flüssigkeit und dem dem bewegten Teil derselben zukommenden zu verstehen. Nach O. Stern[1]) setzt sich der Potentialabfall zwischen Wand und Flüssigkeitsmitte aus zwei Teilen zusammen: aus einem steileren Abfall, der in dem Gebiet der molekularen Doppelschicht liegt, die von der Wand und der dieser unmittelbar benachbarten Flüssigkeitsschicht gebildet wird, und einem langsameren, asymptotisch sich dem Nullwert nähernden, der dadurch bedingt ist, dass die Ladung der Wand durch die entgegengesetzte der ihr unmittelbar anhaftenden Moleküle noch nicht vollkommen kompensiert wird, sondern dass ein Teil der entgegengesetzt geladenen Moleküle (Ionen) unter Wirkung der Wärmebewegung diffus, mit abnehmender Dichtigkeit nach dem Inneren der Flüssigkeit hin verteilt ist. Nur diese letztere Potentialdifferenz kommt für die Bewegung der Flüssigkeit im elektrischen Felde in Betracht. Je konzentrierter die Lösung ist, um so mehr muss diese für die Elektroendosmose wirksame Potentialdifferenz abnehmen. Dadurch wird also mit zunehmender Konzentration eine Abnahme der Flüssigkeitsbewegung bedingt, soweit nicht die Änderung der Ionenverteilung zwischen Flüssigkeit und Wand den gesamten Ladungsunterschied wesentlich verändert.

Die für die elektroendosmotische Verschiebung einer wässerigen Lösung massgebende Dielektrizitätskonstante wird im wesentlichen die des Wassers sein. Jedenfalls kann durch Zunahme der Konzentration der Lösung höchstens eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante, keinesfalls ein Anwachsen derselben in Betracht kommen. Dieser Faktor kann also höchstens im Sinne einer Verringerung der Flüssigkeitsverschiebung mit zunehmender Elektrolytkonzentration der wässerigen Lösung wirken.

Die durch Elektrolytzusätze in dem von uns untersuchten Bereich in Frage kommenden Änderungen der Viskosität sind verhältnismässig so gering, dass sie ganz ausser acht gelassen werden können.

Es ergibt sich aus vorstehendem, dass die spezifische Elektroendosmose wässeriger Elektrolytlösungen durch Steigerung der Elektrolytkonzentration lediglich herabgemindert, nicht vergrössert werden kann, soweit nicht diese Vergrösse-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 30, 508 (1924).

rung durch die Änderung der Ionenadsorption seitens der Wand bedingt ist. Eine Ladungsänderung durch Änderung der Ionenadsorption bei Variation der Konzentration der Lösung ist am ehesten im Gebiet extremer Verdünnungen zu erwarten, wo sie bekanntlich auch durchweg, mehr oder weniger ausgeprägt, beobachtet worden ist. Sie führt hier nicht selten zu einem vorübergehenden Anwachsen der spezifischen Elektroendosmose. In weniger verdünnten Lösungen dagegen hat man bisher, soweit die Beobachtungen sich auf zweifelsfrei rein elektrokinetische Phänomene erstrecken, stets eine Abnahme der Bewegung mit Zunahme der Elektrolytkonzentration festgestellt, und auch durch die vorliegenden Untersuchungen unter Verwendung von Zsigmondymembranen, Tonscheiben und Schwefelpulverdiaphragmen, die sich bis zur Konzentration von 1 norm. hinauf erstrecken, ist diese Gesetzmässigkeit bestätigt worden. Wie Fig. 4 zeigt, ist bei all diesen Stoffen eine starke Abnahme der $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte, die bei

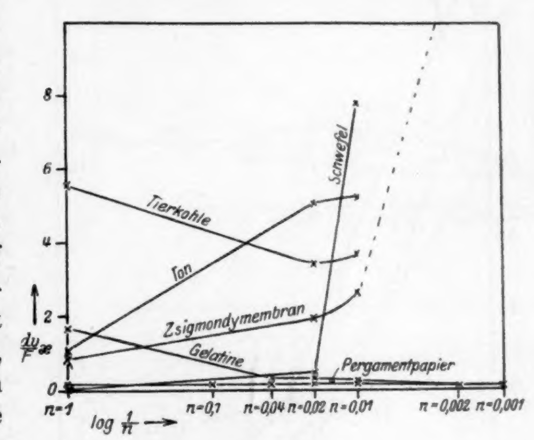


Fig. 4.

Ausschluss übergelagerter Wasserüberführung der spezifischen Elektroendosmose, wie gezeigt, proportional sind, zu konstatieren. Wenn im Gegensatz dazu die anderen von uns untersuchten Diaphragmen, vor allem Gelatine und Pergamentpapier[1]) bei Verwendung von Kaliumchlorid- und vielen anderen Lösungen eine deutliche Zunahme der Flüssigkeitsverschiebung $\left(\frac{dv}{F} \cdot \varkappa\right)$ mit steigender Elektrolytkonzentration zeigen, so bleibt nur noch zu untersuchen, ob dies durch Änderung der Ionenadsorption bedingt sein kann.

Zunächst ist klar, dass in diesem Falle, soweit es sich, wie bei den Alkalichloridlösungen, um Verschiebungen im Sinne des positiven Stroms handelte, die Wand also negativ aufgeladen war, für die Zu-

[1]) Bei der Tierkohle ist die Zunahme experimentell noch nicht genügend sichergestellt.

nahme der Verschiebung nur Adsorption von Anionen als Ursache in Frage kommen kann.

Im Gegensatz zu dieser Annahme steht zunächst die Tatsache, dass der Wert von $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$, wie in den verhältnismässig verdünnten Lösungen, ebenso auch, zum Teil sogar noch in verstärktem Masse, in dem Gebiet höherer Konzentrationen deutlich durch das Kation bestimmt wird.

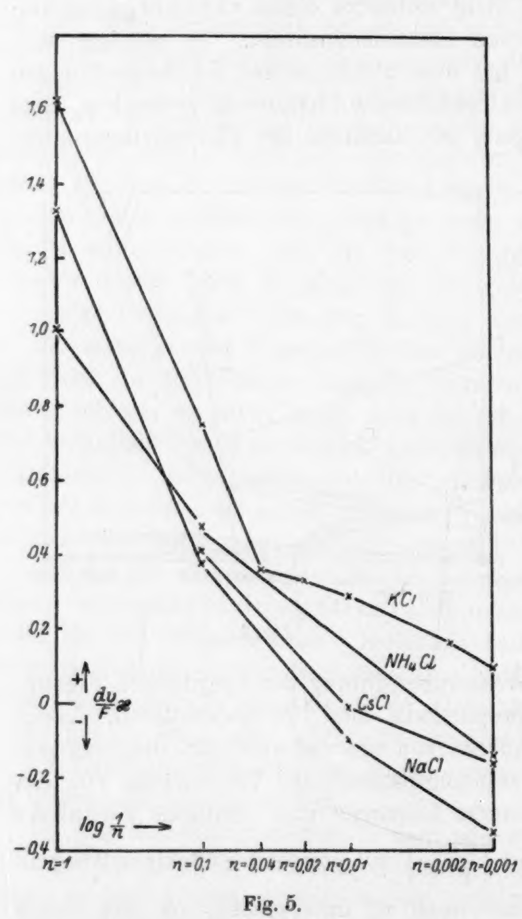


Fig. 5.

Man sieht dies sofort, wenn man die Versuche heranzieht, die sich auf Elektrolyte mit verschiedenem Kation beziehen. In Fig. 5 sind die $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte für verschiedene Alkalichloride bei Verwendung der entsprechenden gelatinierten Lösungen als Diaphragmen in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration zusammengestellt. Wie man sieht, ist in konzentrierteren Lösungen eine mindestens ebenso grosse Abhängigkeit der $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte von der Natur des Kations vorhanden wie in den verdünnten Lösungen. Davon, dass diese Kurven mit zunehmender Konzentration einem gemeinsamen Grenzwert zustrebten, wie es, wenn für die Wasserverschiebung im Gebiet höherer Konzentrationen mehr und mehr das Anion massgebend würde, der Fall sein müsste, kann gar nicht die Rede sein. Ganz entsprechende Verhältnisse finden wir beim Vergleich der unter Verwendung

von Pergamentpapierdiaphragmen erhaltenen $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte (vgl. Fig. 6). Insbesondere tritt hier der Einfluss des Lithiumions auf die Wasserverschiebung in Erscheinung[1]). Noch deutlicher vielleicht geht der massgebende Einfluss der Kationen auf die Wasserverschiebung, bzw. auf die $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte gerade im Gebiet höherer Konzentrationen aus den ebenfalls unter Verwendung von Pergamentpapier als Diaphragma angestellten Versuchen mit Erdalkalichloriden hervor (vgl. Fig. 7). Während die Ergebnisse in $^1/_{1000}$ norm. Lösungen nicht wesentlich von denen abweichen, die an den Alkalichloridlösungen gefunden wurden, erweist sich in 1 norm. Lösungen der Einfluss der Kationen als so ausschlaggebend, dass hier die Bewegungsrichtung der Flüssigkeit sich umgekehrt und vom Magnesium zum Barium zunehmend negative Werte angenommen hat, und dies, obgleich doch die Chlorionenkonzentration in diesen Lösungen praktisch dieselbe war wie in den 1 norm. Alkalichloridlösungen.

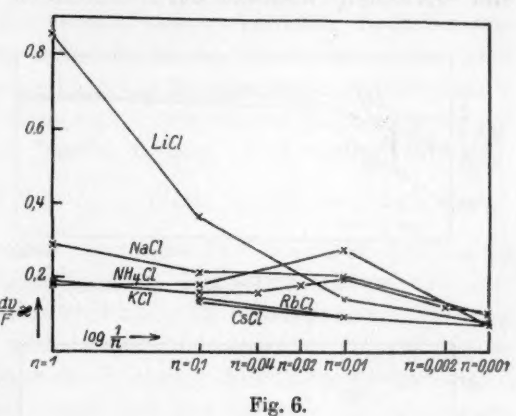


Fig. 6.

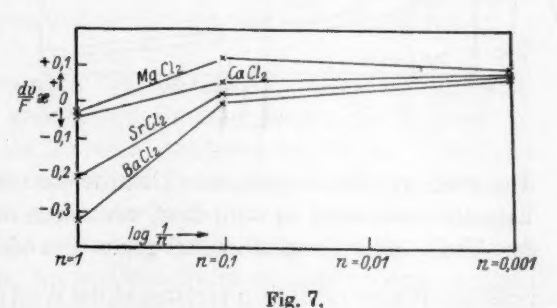


Fig. 7.

Es soll damit jedoch nicht etwa behauptet werden, dass überhaupt kein Einfluss der Anionen auf die Flüssigkeitsverschiebung vorliege. Vielmehr zeigt der Vergleich der an Bromiden gewonnenen Resultate mit den an Chloriden gewonnenen, dass auch die Anionen für die Grösse der Wasserverschiebung massgebend sind. So wird, wie aus

[1]) Bei den Versuchen mit Gelatine wurden Lithiumsalze nicht mehr zum Vergleich herangezogen, da bereits aus unseren älteren Untersuchungen auf eine starke Neigung des Lithiumions, sich an die Gelatine anzulagern, hatte geschlossen werden müssen.

dem Vergleich von Fig. 7 mit Fig. 8, welch letztere die $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte für Erdalkalibromidlösungen enthält, ersichtlich ist, durch Austausch des Chlors gegen Brom die Flüssigkeitsverschiebung in den konzentrierteren Lösungen im Sinne des positiven Stroms begünstigt. Entsprechend liegen die Verhältnisse beim Vergleich von Alkalichloriden und -bromiden, während durch Austausch des Broms gegen Jod im Falle der Natrium- und Kaliumsalze die Flüssigkeitsverschiebung $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$ wieder herabgemindert wird. Vor allem aber scheint mir für die Richtigkeit der Ansicht, dass die besprochene Zunahme der $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte mit steigender Konzentration in den Alkalichloridlösungen bei Gelatine und Pergamentpapier auf elektrolytische Wasserüberführung und nicht auf infolge Anionenadsorption vergrösserte Elektroendosmose zurückzuführen ist, die Tatsache beweisend zu sein, dass, wenn man in den untersuchten Salzen das Alkali- oder Erdalkalimetall gegen das viel stärker zur Adsorption befähigte Wasserstoffion vertauscht, der Wert für $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$ in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich, vor allem aber gerade in den konzentrierteren Lösungen gar nicht selten sogar vergrössert wird, wie ein Vergleich der Versuchsergebnisse an Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure (vgl. Fig. 9) mit den anderen Werten zeigt. Dass Pergamentpapier Salzsäure wesentlich stärker aus wässerigen Lösungen adsorbiert als Kaliumchlorid, hat Herr H. Reisener auf meine Veranlassung durch besondere Versuche, über die später gesondert berichtet werden soll, nachgeprüft. Träte mit zunehmender Konzentration in den untersuchten Fällen vorwiegend Adsorption des Anions seitens des Pergamentpapiers ein, so müsste die Vergrösserung der $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte

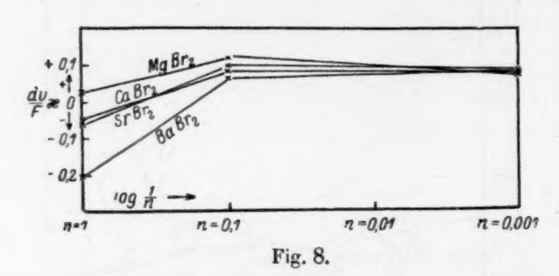


Fig. 8.

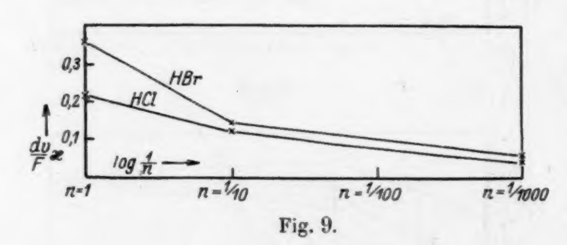


Fig. 9.

mit zunehmender Konzentration bei den Säuren ausbleiben; die Zunahme der Anionenadsorption könnte doch über die Zunahme der Wasserstoffionenadsorption mit abnehmender Verdünnung wohl nicht überwiegen. Wenn die Erdalkalichloride in 1 norm. Lösungen negative Werte für die Flüssigkeitsverschiebung liefern, dürften die Werte bei 1 norm. Chlorwasserstoffsäure nicht positiv ausfallen, da die Wasserstoffionen die Aufladung der Wand durch die Chlorionen entsprechend ihrer grösseren Adsorbierbarkeit stärker kompensieren müssten als die Erdalkaliionen. Sie fallen aber sogar noch stärker positiv aus als bei manchen Alkalichloriden in 1 norm. Lösung. Dies schliesst die Möglichkeit, dass die Zunahme der $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte durch Anionenadsorption bedingt sein könnte, aus. Hierdurch wird aber nach den obigen Ausführungen gleichzeitig bewiesen, dass die Zunahme der Flüssigkeitsverschiebung in den konzentrierteren Lösungen bei Gelatine und Pergamentpapier nicht auf einem rein elektroendosmotischen Vorgang beruhen kann. Somit kommt hierfür nur die auf Grund der Hydrattheorie zu erwartende Mitführung des Wassers durch die wasserumhüllten Ionen in Betracht.

In der Tat liegt denn auch bei den unter Verwendung von Pergamentpapiermembranen[1]) angestellten Untersuchungen der Einfluss sowohl der Kationen wie der Anionen durchweg in der auf Grund der Hydrattheorie zu erwartenden Richtung. So zeigt sich beim Vergleich der Alkalichloride in konzentrierteren Lösungen eine Zunahme der Wasserverschiebung im Sinne des positiven Stromes in der Richtung: Cäsium, Rubidium, Kalium, Ammonium, Natrium, Lithium entsprechend der auch nach allen bisherigen Vorstellungen im gleichen Sinne zunehmenden Grösse der Wasserumhüllung. Ebenso finden wir in 1 norm. Erdalkalichloridlösungen Abnahme der Flüssigkeitsverschiebung im Sinne des negativen Stromes beim Übergehen vom Barium über Strontium und Calcium zum Magnesium, in Übereinstimmung mit der aller Wahrscheinlichkeit nach zu Recht bestehenden Vorstellung einer Zunahme der Wasserumhüllung der Erdalkaliionen im gleichen Sinne.

---

[1]) Die Versuche unter Verwendung von Gelatine dürfen zur Beurteilung des Hydratationsgrads nur mit Vorsicht herangezogen werden, da infolge der Neigung der Gelatine, Ionen des Elektrolyten anzulagern, leicht die Resultate störend beeinflusst werden können, wie ja früher bereits aus diesem Grunde an in ihrem mittleren Abschnitt gelatinierten Lithiumchloridlösungen geringere Wasserüberführung festgestellt wurde als bei Kaliumchloridlösungen [vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 562 f. (1915)].

Freilich ist nicht durchweg ein solches Parallelgehen der $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte mit dem Hydratationsgrad der Salzionen zu erwarten; denn die in dem Ausdruck enthaltene spez. Leitfähigkeit $\varkappa$ der Zwischenschicht hat mit der Grösse der elektrolytischen Wasserüberführung nichts unmittelbar zu tun. Dagegen würde die pro Faraday transportierte Flüssigkeitsmenge $\frac{dv}{F}$ ein unmittelbares Mass für die elektrolytische Wasserüberführung unter solchen Bedingungen geben, bei denen die auf Rechnung der Elektroendosmose zu setzende Flüssigkeitsverschiebung vernachlässigt werden kann. Es scheint, dass dies für die konzentriertesten der untersuchten Lösungen, also für die 1 norm., bei Verwendung von Pergamentpapier als Diaphragma wohl geschehen darf; ob auch noch in den $^1/_{10}$ norm. Lösungen, mag vorläufig dahingestellt gelassen werden. In den 1 norm. Lösungen jedoch war bei sämtlichen untersuchten Stoffen mit typischer Elektroendosmose (Schwefel, Zsigmondymembran, Ton) die durch jene bedingte Flüssigkeitsverschiebung praktisch vollkommen verschwindend gegenüber der in den grösseren Verdünnungen, z. B. in den $^1/_{100}$ norm. Lösungen vorliegenden. Da nun beim Pergamentpapier selbst in sehr verdünnten Lösungen (0·001 norm.), ja sogar bei Verwendung von reinem Wasser die durch Elektroendosmose bedingte Flüssigkeitsverschiebung äusserst gering ist, mag die Annahme erlaubt sein, dass dieselbe in Konzentrationen um 1 norm. im Vergleich zur elektrolytischen Wasserüberführung ganz in den Hintergrund tritt und praktisch vernachlässigt werden kann. Selbst für den sehr unwahrscheinlichen Fall, dass beim Pergamentpapier die spez. Elektroendosmose nicht mit zunehmender Elektrolytkonzentration abnähme, würde ihr Betrag bei Lösungen mit starker positiver oder negativer Wasserverschiebung gegenüber dem auf Rechnung der elektrolytischen Überführung zu setzenden ganz zurücktreten. Alle Wahrscheinlichkeit spricht jedoch dafür, dass die Abnahme der spez. Elektroendosmose mit zunehmender Elektrolytkonzentration, die bei allen typische Elektroendosmose zeigenden Stoffen festgestellt und auch theoretisch zu erwarten ist, auch beim Pergamentpapier vorhanden ist. In diesem Falle aber sinkt die spez. Elektroendosmose beim Pergamentpapier schon bald auf einen so geringen Betrag, dass sie in 1 norm. Lösungen gegenüber der elektrolytischen Wasserüberführung selbst bei solchen Stoffen vernachlässigt werden kann, bei denen diese verhältnismässig nur gering ist.

Bei Gelatine dürfte Entsprechendes der Fall sein wie beim Pergamentpapier. Die Tatsache, dass bei gelatinierter Mittelschicht

für Wasser im Mittel ein noch kleinerer $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Wert erhalten wurde, als beim Pergamentpapier, könnte zu der Ansicht verleiten, dass diese Substanz als Mittelschicht zur Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung noch besser geeignet wäre als Pergamentpapier. Jedoch waren in Wirklichkeit die einzelnen $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$-Werte bei der Gelatine durchweg wesentlich grösser als beim Pergamentpapier; nur wechselte ihr Vorzeichen häufig und zwar ohne erkennbaren Grund. Da gemäss dem in Anschluss an Fig. 5 Erörterten auch bei den in ihrem Mittelteil durch Gelatine versteiften Elektrolytlösungen in dem Konzentrationsgebiet um 1 norm. die Flüssigkeitsverschiebung als durch elektrolytische Wasserüberführung bedingt angesprochen werden muss, ist die Tatsache, dass Gelatine auch in 1 norm. Lösungen zum Teil grössere Flüssigkeitsverschiebungen als Pergamentpapier lieferte, wohl darauf zurückzuführen, dass die Gelatine durch Festhalten der Chlorionen den Wassertransport beeinflusst. Der Einfluss der Gelatine auf die Überführungszahl von Elektrolyten ist bekannt. Jüngst ist noch von W. G. France, A. L. Ferguson und W. H. Moran[1]) nachgewiesen worden, dass die Gelatine die Überführungszahlen von Säuren stark verändert. Die Verfasser erklären die von ihnen erhaltenen Versuchsdaten durch die Annahme, dass sowohl die Wasserstoff- wie die Säureionen mit der Gelatine reagieren. Aus den früher von mir unter Verwendung von Gelatine mit 0·1 norm. Salzsäure angestellten Wasserüberführungsmessungen liess sich bereits schliessen[2]), dass die Gelatine vorwiegend die Wasserstoffionen festhält. Bei Lösungen mit weniger stark absorbierbaren Kationen könnte ebenso vorwiegendes Festhalten der Anionen durch die Gelatine in Frage kommen, allerdings so, dass gleichwohl dadurch den Kationen der massgebende Einfluss auf die Wasserüberführung nicht genommen würde. Im ganzen liegen jedenfalls die Verhältnisse bei der Gelatine wesentlich komplizierter als beim Pergamentpapier.

Auch bei der Tierkohle können infolge des ausgeprägten Adsorptionsvermögens derselben die Resultate sehr leicht durch Ionenadsorption stark beeinflusst sein. Als Diaphragma für die Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung in den Elektrolytlösungen kommt sie aus diesem Grunde nicht in Frage. Es erübrigte sich daher im Rahmen des von uns bearbeiteten Problems eine besondere Untersuchung darüber, ob die bei dieser Diaphragmensubstanz gefundene

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2161 (1921); **46**, 19 (1924).
[2]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 564, 567 (1915).

Zunahme der Flüssigkeitsverschiebung $\frac{dv}{F} \cdot \varkappa$ mit zunehmender Elektrolytkonzentration bei Kaliumchloridlösungen (die übrigens noch nicht einmal sichersteht, vgl. Versuch 12) auf elektrolytische Wasserüberführung unter Mitwirkung derselben Faktoren wie bei der Gelatine oder daneben auch auf durch mit der Konzentration steigende Anionenadsorption seitens der Kohle und dadurch vermehrte Elektroendosmose zurückzuführen ist.

Zusammenfassung.

Die Flüssigkeitsverschiebungen unter Einwirkung angelegter elektrischer Spannungen wurden bei Systemen mit Diaphragmen aus Schwefelpulver, Tierkohle, Tonscheibe, Zsigmondy-Bachmann-Membran, Gelatine und Pergamentpapier an reinem Wasser und verschiedenen Elektrolytlösungen in einem Konzentrationsintervall von 0·001 bis 1 norm. untersucht.

Es ergab sich dabei, dass bei Pergamentpapier, Gelatine und Tierkohle (bei letzterer nicht mit Sicherheit) die auf gleiche Elektrizitätsmenge und gleiche spez. Leitfähigkeit des Systems: Diaphragma + Flüssigkeit bezogene Flüssigkeitsverschiebung in Richtung des positiven Stromes bei Versuchen an Alkalichlorid und -bromidlösungen mit steigender Konzentration des Elektrolyten zunahm. Aus Versuchsresultaten mit Lösungen verschiedener Elektrolyte, vorwiegend unter Verwendung von Pergamentpapiermembranen, zum Teil auch von Gelatine als Diaphragmen, liess sich nachweisen, dass als Ursache für diese Zunahme bei Pergamentpapier und Gelatine mit steigender Konzentration zunehmende Anionenadsorption nicht in Frage kommen kann. Daraus musste auf Grund der Theorie der Elektroendosmose der Schluss gezogen werden, dass diese Zunahme nicht durch Anwachsen der Elektroendosmose bedingt sein kann. Somit kommt als Ursache dafür lediglich die elektrolytische Wasserüberführung in Frage.

Da sich die Elektroendosmose mit zunehmender Konzentration allgemein stark vermindert, ist als wahrscheinlich anzunehmen, dass bei Pergamentpapier, das auch in grossen Verdünnungen nur sehr geringe Elektroendosmose zeigt, in 1 norm. Lösungen diese gegenüber der elektrolytischen Wasserüberführung ganz zurücktritt, so dass sie dort praktisch jener gegenüber ganz vernachlässigt werden kann. Bei Verwendung von Pergamentpapier als Diaphragma lässt sich daher die elektrolytische Wasserüberführung unmittelbar durch Messung der Flüssigkeitsverschiebung beim Durchsenden des elektrischen Stromes bestimmen.

Hamburg, Universität, Chemisches Staatslaboratorium.

Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Hydrierung organischer Substanzen.

Von

Otto Schmidt.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 25.)

Die katalytische Hydrierung organischer Substanzen ist nicht nur an das Vorhandensein ganz bestimmter chemischer Elemente geknüpft, diese Elemente müssen auch eine ganz besondere Form, nämlich eine grosse Oberflächenentwicklung haben, wenn sie unter den üblichen Bedingungen wirksam sein sollen. In vorliegender Arbeit sollen zunächst die Gruppeneigenschaften der Katalysatoren selbst behandelt und dann ihre Form und deren Wirkungen auf den Reaktionsverlauf besprochen werden.

I. Gruppeneigenschaften der Wasserstoffkatalysatoren.

a) Klassifizierung, Verhalten gegen Wasserstoff.

Die bekannten Wasserstoffkatalysatoren sind dadurch charakterisiert, dass die ihnen zugrunde liegenden Elemente auf den Minimas der Atomvolumkurven der grossen Perioden im System der Elemente stehen[1]). Diese Elemente haben aber nicht nur kleine Atomradien, sondern auch kleine Ionenradien und ausserdem eine hohe Elektronenzahl in der Aussenhülle. Die letzteren Tatsachen sind für die folgenden Ausführungen von besonderer Bedeutung.

Auch das Verhalten der hier in Frage kommenden Elemente gegenüber Wasserstoff ist eigenartig.

Die chemischen Elemente lassen sich nach ihrem Verhalten zu Wasserstoff in vier Klassen einordnen. Diese Ordnung tritt besonders deutlich hervor, wenn wir das periodische System in der Anordnung von Staigmüller[2]) verwenden, wie dies bereits von Paneth[3]) für die gleichen Zwecke geschah (Tabelle 1).

---

[1]) Für die Sauerstoffkatalysatoren gilt das gleiche.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 245.

[3]) Ber. **53**, 1710; vgl. auch Ber. **58**, 1138, wo bereits eine ganz ähnliche Einteilung gegeben ist.

Tabelle 1.

Periodisches System der Elemente.

Gruppen-Nummer / Perioden-Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	He	Li	Be	B											C	N	O	F
2	Ne	Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
3	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
4	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	–	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
5	X	Cs	Ba	Seltene Erden.		Ta	W	–	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Pb	–
6	Em	–	Ra	Ac	Th	Pa	U											
	Klasse 1.	Klasse 2		Klasse 4											Klasse 3.			

Die erste Klasse umfasst solche Elemente, welche mit Wasserstoff in keiner Weise zur Reaktion zu bringen sind: Die Edelgase.

Die zweite Klasse umfasst solche Elemente, welche mit Wasserstoff feste Hydride vom Typus der Lithiumhydrides bilden: Die Alkali- und Erdalkalimetalle, die auf der linken Seite der Horizontalreihen des periodischen Systems, 1 bis 2 Stellen hinter den Edelgasen stehen. In diesen Hydriden hat der Wasserstoff, wie seit den Arbeiten von Nernst und seinen Schülern feststeht, die Funktion eines negativen Ions.

Die dritte Klasse umfasst solche Elemente, welche mit Wasserstoff gasförmige Hydride vom Typus der Halogenwasserstoffe, des Blei- und Borwasserstoffs bilden, also die von Paneth[1]) eingehend besprochene Gruppe. Die zugehörigen Elemente stehen auf der rechten Seite der Horizontalreihen des Systems der Elemente, 1 bis 4 Stellen vor den Edelgasen, nur das Bor macht eine Ausnahme, es steht 5 Stellen vor dem nächsten Edelgas. Soweit diese Elemente auf der rechten Seite des periodischen Systems stehen, hat der Wasserstoff in den zugehörigen Hydriden die Funktion eines ausgesprochen positiven Ions.

Die vierte Klasse umfasst solche Elemente, welche mit Wasserstoff lockere Verbindungen (Adsorptionsverbindungen, feste Lösungen) geben, deren Gehalt an Wasserstoff innerhalb gewisser Grenzen eine Funktion von Druck und Temperatur ist, so dass sich bei bestimmten Bedingungen von Form, Temperatur und Druck reversible Gleichgewichte einstellen. Das scheinen alle diejenigen Elemente zu sein, welche von den Edelgasen weiter entfernt sind. Mit Sicherheit ist

[1]) Loc. cit.

dies nicht für alle restlichen Elemente zu sagen, da nur für einen Teil dieser Klasse die entsprechenden Untersuchungen vorliegen. Bei folgenden Elementen wurden bisher die Klasseneigenschaften nachgewiesen:

Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ce, La, Ta, W, Pt[1]).

Die Aufnahme des Wasserstoffs durch die Elemente dieser Klasse erfolgt vielfach nach einem Gesetze, das durch die Gleichung dargestellt wird:

$$L = k\sqrt{p}, \qquad (1)$$

wo L die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs, p den Druck im Gasraum und k eine Konstante bedeutet. Diese Quadratwurzelbeziehung gilt z. B., wie Sieverts fand, für die Metalle Kupfer, Eisen und Nickel bei Wasserstoffdrucken von 100 mm und darüber bei konstanter Temperatur; bei Wasserstoffdrucken von weniger als 100 mm nahm mit fallendem Druck die absorbierte Menge etwas rascher ab, als dieser Beziehung entspricht[2]). Auch für Platin[3]) gilt die Quadratwurzelbeziehung, während bei Palladium die Aufnahme teils nach dem Quadratwurzelgesetz, teils nach dem Henryschen Gesetz erfolgt, so dass hier die Beziehung gilt

$$L = k\sqrt{p} + k'p\ ^{4)}.$$

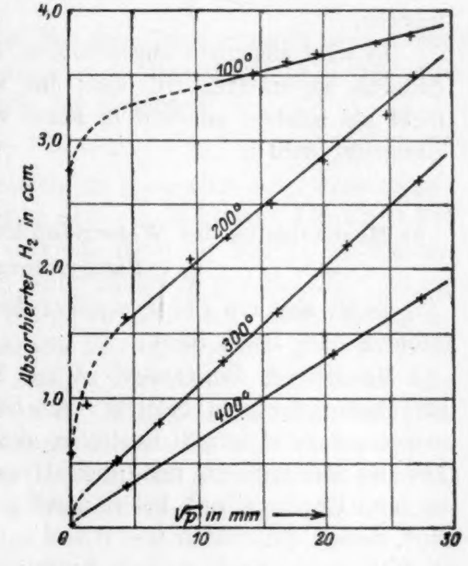


Fig. 1.

Die Sievertsschen Beobachtungen sind an stark gesinterten Metallpulvern mit geringer Oberflächenentwicklung gemacht worden, bei denen also die Adsorption eine relativ geringe Rolle spielt,

[1]) Vgl. die Arbeiten von Sieverts und Mitarbeitern, Ber. **44**, 2394; **45**, 221; Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 129; **77**, 591; **88**, 103 u. 451; Zeitschr. f. anorg. Chemie **131**, 65; Neumann und Streintz, Monatsh. f. Chemie **12**, 642—660.

[2]) Sieverts, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 612, Nr. 3.

[3]) Sieverts, Ber. **45**, 227.

[4]) Sieverts, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 451.

die Hauptmenge des Wasserstoffs vielmehr gelöst ist. Aber die Quadratwurzelbeziehung gilt auch für manche fein verteilte Metallpulver, wie sie als Hydrierungskatalysatoren Verwendung finden.

Die Fig. 1 zeigt die Messungsergebnisse bei einem noch aktiven Nickelpulver, das durch Reduktion von Nickelkarbonat bei 500° erhalten war. Die auf der Abszissenachse stehenden Werte geben die Menge des absorbierten Wasserstoffs in Kubikzentimeter pro 10 g Nickelpulver, die auf der Ordinatenachse stehenden die Quadratwurzel aus dem Druck an. Man sieht, dass alle Kurven nach einem mit steigender Temperatur abnehmenden gebogenen Anfangsstück geradlinig verlaufen, so dass auf diesem Stück die Bedingung erfüllt ist: $L = k\sqrt{p}$. Über die Einzelheiten der Messungen wird im 2. Teil der Arbeit berichtet werden.

Es wird allgemein angenommen, dass die Quadratwurzelbeziehung dadurch zu erklären ist, dass das Wasserstoffmolekül von Metallen nicht als solches, sondern in Form von zwei Teilstücken gelöst, also dissoziiert wird[1]).

b) Mechanismus der Wasserstoffdissoziation: Ionisation in dem Katalysatormetall.

Es ist nun die Frage, welcher Art die Dissoziation ist, ob sie zu Atomen oder Ionen führt.

Molekularer Wasserstoff ist zur Hydrierung mehrfacher Kohlenstoffbindungen nicht befähigt. Es ist aber schon öfters beobachtet worden, dass elektrisch neutraler, aktiver Wasserstoff in gasförmigem Zustand Reduktionen und auch Hydrierungen auszuführen gestattet. So fand Bonhoeffer[2]) bei seinen Versuchen mit aktiviertem Wasserstoff, dessen Aktivität er wie Wood auf das Vorhandensein von Wasserstoffatomen zurückführt, dass dieser nicht nur zahlreiche anorganische Verbindungen reduziert, sondern auch Ölsäure hydriert. Zimmtsäure blieb jedoch unverändert[3]). Hiernach sind also einige katalytische Hydrierungen mit atomarem Wasserstoff ausführbar.

---

[1]) Vgl. Sieverts und Jurisch, Ber. **45**, 227; ferner Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 477; vgl. auch Winkelmann, Drud. Ann. **8**, 388; Richardson, Nicol und Parnell, Phil. Mag. (6) **7**, 266 und **8**, 1.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 203 ff.

[3]) Ähnliche Beobachtungen machten Wendt und Landauer, die die Aktivität ihres Wasserstoffs dem Vorhandensein von Hyzon zuschreiben, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 930; **44**, 510.

Bonhoeffer[1]) fand weiter, dass gerade die typischen Wasserstoffkatalysatoren *Pt*, *Ni*, *Cu* die Reaktion

$$2H \rightarrow H_2 \qquad (2)$$

besonders leicht und unter sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung katalysieren[2]). Es ist deshalb wenig wahrscheinlich, dass der von den Hydrierungskatalysatoren aufgenommene Wasserstoff atomarer Art ist.

Die Wärmeentwicklung der Reaktion (2) ist bekannt; sie beträgt etwa 80000 cal. Bestimmt man nun mit Hilfe des Nernstschen Theorems und unter Zugrundelegung der chemischen Konstante für H, berechnet nach der Formel $C = -1{\cdot}602 + \frac{3}{2} \log M$, die Gleichgewichtslage für die Reaktion (2) bei den Temperaturen von 0 bis 200° C, so zeigt sich, dass die umgekehrte Reaktion, die thermische Dissoziation des Wasserstoffs nach der Gleichung

$$H_2 = 2H - Q \qquad (3)$$

unter diesen Temperaturverhältnissen im Gasraum nur äusserst geringfügig sein kann; denn es ergibt sich ein Wert von $4{\cdot}5 \cdot 10^{-31}$ für $t = 20°$ C, $5 \cdot 10^{-22}$ für 100° C und $6{\cdot}3 \cdot 10^{-17}$ für 200° C für die im Gleichgewicht vorhandene Menge Grammatom H pro Mol H_2.

Wie Polanyi nun gezeigt hat[3]), wird bei der Adsorption zweiatomiger Gase die Dissoziationsarbeit am adsorbierten Gase dadurch wesentlich verkleinert, dass das Adsorptionspotential der das Gas bildenden Atome den Wert von etwa 25 Cal. pro Grammatom hat. Da die Adsorptionswärme des molekularen Gases etwa + 5 Cal. beträgt, so ist immerhin auch dann noch der beträchtliche Aufwand von 80 — 45 = 35 Cal. für die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls am Katalysator aufzuwenden.

Da nun die Wahrscheinlichkeit des Eintrittes einer endothermen Reaktion von der Form (2) näherungsweise gleich $e^{-\frac{Q}{RT}}$ ist, wo Q die Dissoziationswärme bedeutet, so ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Wasserstoffatomen im Adsorbens zwar wesentlich grösser als im Gasraum, aber doch bei mässigen Temperaturen noch sehr klein.

Polanyi hat weiter darauf hingewiesen, dass bei Metallen, z. B. Platin, keine rein physikalische Adsorption vorliegen kann, sondern

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 206.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 207; vgl. Wendt und Landauer, loc. cit.
3) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 143.

dass die chemischen Valenzkräfte eine Hauptrolle spielen[1]). Für eine Interpretation der Wirkungsweise dieser Valenzkräfte sind heute wohl nur die Kossel-Bohrschen Vorstellungen heranzuziehen.

Eine Reihe von Beobachtungen liegen nun darüber vor, dass der vom Metall aufgenommene Wasserstoff die thermische Elektronenemission beeinflusst und die Emission positiv geladener Wasserstoffionen bewirkt[2]). Wir sind deshalb geneigt, in Übereinstimmung mit Wilson[3]) und Richardson[4]), anzunehmen, dass die Dissoziation des Wasserstoffs in diesen Metallen zunächst zu Ionen führt. In der Tat ist die Arbeit A, die hier gemäss der Gleichung

$$A = \frac{E \cdot e}{r \cdot D} \tag{4}$$

in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante D zur Ionisation aufzuwenden ist[5]), annähernd gleich 0, wenn D, wie dies bei Metallen allgemein angenomen wird, einen sehr hohen Wert hat. Für $D = \infty$ wird A bzw. $Q = 0$, $e^{-\frac{Q}{RT}} = 1$, also die Wahrscheinlichkeit dieser Art des Reaktionsverlaufs zur Gewissheit.

Leider sind die Absolutwerte von D unbekannt, und so führt diese Rechnung nicht weiter, sondern zeigt nur rein qualitativ, dass die Auffassung der Dissoziation des Wasserstoffs durch Ionisation im Katalysatormetall die wahrscheinlichste ist.

Für die Art der Wasserstoffionisation sind verschiedene Formulierungen möglich. Am nächsten liegt es anzunehmen, dass die Ionisierung des Wasserstoffmoleküls so erfolgt, dass unter Abspaltung eines Elektrons zunächst ein positiv geladenes Wasserstoffmolekül auftritt[6]) [Gleichung (5)], das dann teils wegen seiner Unbeständigkeit[7]), teils wegen weiterer Feldwirkung neuen Umwandlungen, z. B. im Sinne der Gleichung (6), (6a) und (6b) unterliegen kann.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Hüttemann, Ann. d. Physik **357**, 847, Nr. 3; Bennewitz und Günther. Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 257; Götz, Physik. Zeitschr. **23**, 142; Suhrmann, Zeitschr. f. techn. Physik **4**, 304.

[3]) Phil. Trans. **202**, 243.

[4]) Phil. Trans. **207**, 1. Kap., 14.

[5]) Siehe auch Bennewitz und Günther, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 258; sowie die ähnlichen Gesichtspunkte von Lewis, Journ. Chem. Soc. **117**, 623.

[6]) Vgl. hierzu Smyth, Proc. Roy. Soc. **105**, 116; Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 519, Anm.; die Auffassung von Smyth, dass die Ionisation bei 16·4 Volt den H_2^+-Ionen zuzuschreiben ist, ist hier akzeptiert.

[7]) Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., S. 731.

$$H_2 \rightarrow H_2^+ + \bar{e} \qquad (5)$$

$$H_2^+ + \bar{e} \rightarrow \underbrace{H^+ + H^0 + \bar{e}}_{} \rightarrow 2H^+ + 2\bar{e} \qquad (6)$$

$$\downarrow 2H \qquad (6a)$$

$$H^+ + H^- \qquad (6b)$$

Bei obigen Reaktionen sind noch weitere Zwischenstufen dadurch möglich, dass sich vor der Ionisation deformierte oder angeregte Moleküle oder Atome bilden. Diese Zwischenstufen sind aber rechnerisch kaum zu erfassen.

In letzter Zeit wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, dass Wasserstoffmoleküle unter dem Einfluss starker elektrischer Felder in Atome dissoziiert werden können[1]).

Wir halten deshalb die Bildung von atomarem Wasserstoff z. B. nach der Renktionsfolge (6a) nicht für unmöglich, sind jedoch mit Rücksicht auf das S. 197 und 211 Gesagte der Ansicht, dass die Reaktionsfolge (6) die wahrscheinlichste ist.

Wenn nun die Reaktionsfolge (6) die Verhältnisse beim abpumpbaren Wasserstoff richtig wiedergibt, so ist dies mit Rücksicht auf das Gelten der Quadratwurzelbeziehung nur so zu verstehen, dass die bei der Bildung von Wasserstoffkernen entstehenden Elektronen an der Einstellung des Gleichgewichts deshalb nicht beteiligt sind, weil ihre Menge gegenüber der, der im Metall bzw. Gasraum vorhandenen keine Rolle spielt.

Die hydrierungskatalytisch wirkenden Elemente der vierten Klasse sind metallischen Charakters, und da in ihnen die Elektronen sehr beweglich sind und leicht von Atom zu Atom übergehen[2]), so sind in ihnen auch fortwährend Metallionen vorhanden. Die Metallionen besitzen vielfach einen kleinen Ionenradius, so dass die Kraftfelder in der Nähe der Metallionen besonders stark sind. Endlich sind in der Aussenhülle der in Frage kommenden Metallionen eine grosse Anzahl Elektronen vorhanden (vielfach 18 oder annähernd 18)[3]).

Das Abstossungspotential φ dieser Metallionen $\varphi = \frac{k}{r^a}$ nimmt demnach besonders rasch ab, da $a \sim$ Elektronenzahl in der äusseren Schale einen aussergewöhnlich hohen Wert hat. Für Überschlagrechnungen können wir deshalb in der Formel von Born und Landé

---

[1]) Horton und Davies, Phil. Mag. **46**, 892; Schüler und Wolff, Zeitschr. f. Physik **33**, 43.

[2]) Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. und Elektr. **13**, 361.

[3]) Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 378; **101**, 411.

$$K = \frac{a}{r^2} - \frac{b}{r^{n+1}}$$

das zweite Glied, welches die abstossende Wirkung der Elektronenschale darstellt, solange vernachlässigen, als keine direkte Berührung stattfindet. Wir betrachten also für diese Rechnung das Metallion als eine gleichmässig geladene Kugel.

Bei dem Lösungsprozess gelangt nun das Wasserstoffmolekül in die Nähe der Metallionen; sei ϱ der Radius des kugelförmig gedachten Metallions, r der Radius der kugelförmigen Fläche, bis zu der der Wasserstoff vordringt, so wird mit Rücksicht auf die in dieser Klasse herrschende Ähnlichkeit des Ionenbaues im allgemeinen $\varrho = k \cdot r$ sein, wobei k ein für die ganze Klasse gleicher Proportionalitätsfaktor ist,

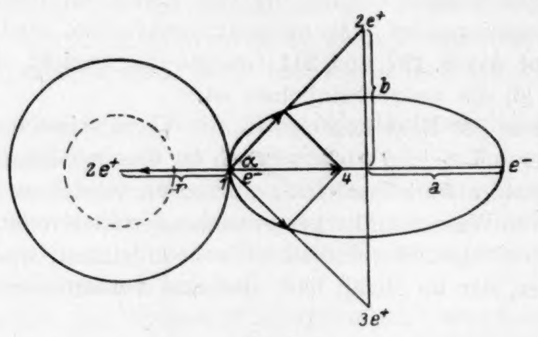


Fig. 2.

der unter den obigen Voraussetzungen nicht wesentlich kleiner als 1 sein wird. Wir denken uns das Wasserstoffmolekül konstituiert im Sinne des Bohrschen Modelles und betrachten die Wirkung eines doppelt positiv geladenen Metallions auf das in der Nähe befindliche Wasserstoffmolekül. Es wirken auf das nahe am Metallion befindliche Elektron e des Wasserstoffmoleküls drei Kräfte ein (siehe Fig. 2).

1. Die Anziehung P des doppelt geladenen Metallions:

$$P = \frac{2\,e^2}{r^2}. \tag{8}$$

2. Die in Richtung $1 \cdot 2$ und $1 \cdot 3$ wirkenden Anziehungen der beiden Wasserstoffkerne, die wir durch die Resultante $1 \cdot 4$ ersetzen können:

$$P' = \frac{2\,e^2 \cos\alpha}{a^2 + b^2} = \frac{2\,e^2\,a}{(a^2 + b^2)\sqrt{a^2 + b^2}}. \tag{9}$$

3. Die abstossende Wirkung P'' des zweiten Elektrons:

$$P'' = \frac{e^2}{(2a)^2}. \tag{10}$$

Das Wasserstoffmolekül H_2 wird nun dissoziiert werden nach der Gleichung $H_2 \rightarrow H_2^+ + \bar{e}$, wenn P mindestens gleich $P' - P''$ ist. Im Grenzfalle ist also:

$$\frac{2e^2}{r^2} = \frac{2e^2 a}{(a^2+b^2)\sqrt{a^2+b^2}} - \frac{e^2}{4a^2}. \tag{11}$$

Um nun mit Hilfe dieser Gleichungen zu Werten für r kommen zu können, wollen wir für a und b die Werte des Bohrschen Wasserstoffmodells einsetzen, nämlich

$$a = 0{\cdot}505 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$
$$b = 0{\cdot}292 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Nun ist ja zweifellos das Bohrsche Modell des Wasserstoffmoleküls nicht völlig richtig und die mit seiner Hilfe erhaltenen Zahlen nichts weiter als Näherungswerte. Aber das Modell stimmt in vieler Beziehung mit den Berechnungen überein[1]), so dass für unsere Überschlagsrechnungen seine Genauigkeit völlig ausreichend erscheint.

Somit ergibt sich unter Zugrundelegung der Bohrschen Werte:

$$r_2 = \sqrt{\frac{2}{4{\cdot}1 \cdot 10^{16}}}$$

oder allgemein für n-wertige Ionen:

$$r_n = \sqrt{\frac{n}{4{\cdot}1 \cdot 10^{16}}}. \tag{12}$$

Hieraus ergibt sich als Grenzwerte für r

für einwertige Metallionen		$0{\cdot}49 \cdot 10^{-8}$ cm
„ zweiwertige	„	$0{\cdot}70 \cdot 10^{-8}$ „
„ dreiwertige	„	$0{\cdot}86 \cdot 10^{-8}$ „
„ vierwertige	„	$0{\cdot}99 \cdot 10^{-8}$ „

[1]) Das Bohrsche Modell des H_2, das mit den Berechnungen Debyes übereinstimmt (Münch. Akad. 1915, S. 1) hat in letzter Zeit manche Widersprüche erfahren (Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl. S. 730). Einer der wichtigsten Einwände, dass das Modell eine Dissoziationsspannung von 2·71 Volt berechnen lasse, während 3·5 Volt gefunden wurden, lässt sich nach den neueren Arbeiten von Frank, der 2·9 Volt fand, nicht mehr in vollem Umfange aufrecht erhalten. Da auch neuere Versuche zur Aufstellung anderer H_2-Modelle gescheitert sind (Nordheim, Zeitschr. f. Physik **19**, 70), so muss das Bohrsche Modell zur Zeit als das brauchbarste gelten.

Aus dem Gesagten ziehen wir zunächst rein qualitativ den Schluss, dass die Ionisation des Wasserstoffs um so leichter sich vollzieht, je kleiner r und je höher die Ladung des Metallions ist. Für Metallionen gleicher Wertigkeit wird also die Ionisation des Wasserstoffmoleküls um so leichter erfolgen, je kleiner r bzw. ϱ ist.

Tabelle 2. **Atom- und Ionenradien katalytisch wirkender oder ihnen nahestehender Elemente.**

Element	Ordnungszahl	Atomvolumen	Atomradius in 10^{-8} cm	Ionenradius in 10^{-8} cm	
				Me^{+}	Me^{++}
Ti	22	10·7	1·3		$> V^{++}$
V	23	9·27	1·24		$> Cr^{++}$
Cr	24	7·76	1·17		$> Mn^{++}$
Mn	25	7·43	1·15		$> Fe^{++}$
Fe	26	7·10	1·13		$> Co$ 0·5–0·6
Co	27	6·86	1·12		$> Ni$ 0·5—0·6
Ni	28	6·67	1·11		0·5—0·6 ↓
Cu	29	7·12	1·13	0·5—0·6	0·5—0·6
Zn	30	9·21	1·24		ca. 0·5 ↓
Nb	41	11·1	1·32		
Mo	42	10·7	1·30		↓
Ru	44	8·29	1·19		$> Rh^{++}$
Rh	45	8·50	1·20		$> Pd^{++}$
Pd	46	9·28	1·24		$> Ni^{++}$ ↓
Ag	47	10·3	1·27	0·8—0·9	
Cd	48	13·6	1·41		↓
Ta	73	10·93	1·31		
W	74	9·63	1·23		↓
Os	76	8·49	1·20		$> Jr^{++}$
Jr	77	8·62	1·21		$> Pt^{++}$
Pt	78	9·12	1·22		↓
Au	79	10·2	1·27	1·1—1·2	
Tl	81	17·2	1·52		
Pb	82	18·3	1·56		1·1 ↓

Die Richtung des Pfeiles zwischen zwei Abgrenzungslinien gibt die Richtung der Abnahme der Ionenradien an.

Über die Grösse der Ionenradien der hier in Frage kommenden Metalle existieren nun Schätzungen von Grimm[1]). Diese Schätzungen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353—394.

sind durchweg relativer Art und in der interessanten Tabelle 3 und in Fig. 5 der zitierten Arbeit enthalten. Für die in Frage kommenden Elemente sind diese relativen Verhältnisse in die Tabelle 2 eingetragen. Zum Vergleich sind auch die Atomvolumina[1]) und die aus ihnen errechneten Atomradien[2]) aufgenommen, die bei der ersten Gruppe denselben Gang zeigen wie die Ionenradien, während sie in der Gruppe der Platinmetalle im entgegengesetzten Sinne verlaufen. Endlich sind noch einige Absolutwerte in die Tabelle aufgenommen, deren Mitteilung ich der Freundlichkeit des Herrn Grimm verdanke[3]). Die Schätzungen des Herrn Grimm lauten:

Ladung des Atomrumpfes	Grösse des Ions in Å
1	$Cu^{+} = 0{\cdot}5-0{\cdot}6$; $Ag^{+} = 0{\cdot}8-0{\cdot}9$; $Au^{+} = 1{\cdot}1-1{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ cm
2	Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Zn^{++} $= 0{\cdot}5-0{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ „
	Pb^{++} $= 1{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ „

Aus dem Vergleich der Werte der Tabelle 2 und den Ergebnissen S. 201 ergibt sich nun folgendes:

Nach der Grösse ihrer Ionenradien erscheinen zur Wasserstoffdissoziation im besprochenen Sinne befähigt[4]):

$$Ni^{++} > Co^{++} > Fe^{++}; \quad Zn^{++} > Cu^{++}; \tag{13}$$

nicht befähigt Ag^{+}, Au^{+}, Pb^{++}.

Bei den Platinmetallen *Ru*, *Rh*, *Pd*, *Os*, *Ir* und *Pt* sind absolute Zahlen nicht bekannt; am geeignetsten von ihnen erscheinen die jeweils am Ende der Reihe stehenden Ionen mit kleinstem Radius Pd^{++} und Pt^{++}.

Wenn nun in einer Gruppe der Ionenradius ϱ steigt, so steigt damit die Ionisationsarbeit. Dadurch verringert sich auch die im Gleichgewicht unter gleichen Bedingungen vorhandene Menge absorbierten Wasserstoffs, wie eine einfache Überschlagsrechnung zeigt. Bei sonst gleichen Verhältnissen des Atombaus und der äusseren Form

---

[1]) Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., Tabelle 6.

[2]) Unter der Annahme einer würfelförmigen Gestalt des Atoms; die halbe Kantenlänge ist als Atomradius bezeichnet.

[3]) Herr Grimm hat die relative Lage der Kurvenstücke *V—VII* zu den Kurvenstücken *I—IV* in der genannten Figur ebenso wie die genauere Form der Kurven in der zitierten Arbeit als unbekannt bezeichnet. Vgl. loc. cit., S. 391.

[4]) $>$ bedeutet besser befähigt als.

des lösenden Metallteilchens wird also die Löslichkeit des Wasserstoffs mit wachsendem Ionenradius abnehmen. Gleiche Verhältnisse des Atombaus kann man bei den benachbarten Elementen der gleichen Periode, sowie bei den homologen Elementen erwarten. Vergleichbare Verhältnisse der äusseren Form der lösenden Metallteilchen sind dann vorhanden, wenn die wechselnden Einflüsse der reinen Adsorption möglichst ausgeschlossen sind. Das ist durchweg bei den Versuchen von Sieverts der Fall, der Messungen an kompakten Metallstückchen und gesinterten Metallpulvern bei Temperaturen über 400° ausführte. Diese sollen deshalb auch hier in erster Linie berücksichtigt werden.

Nach diesen Überlegungen sollte also z. B. die Löslichkeit von Wasserstoff in Nickel grösser sein als in Eisen, da der Ionenradius von Nickel kleiner ist als der von Eisen. Nach den sorgfältigen Messungen von Sieverts trifft dies auch zu[1]). Für Kupfer, in dessen Kristallgitter unter normalen Bedingungen nur ein freies Elektron pro Kupferatom anzunehmen ist, sollten mit Rücksicht darauf, dass die Grösse seines Ionenradius ungünstiger liegt als bei dem zweiwertigen Nickel, sich kleinere Zahlen für die Wasserstoffaufnahme ergeben als bei Nickel und Eisen, was der Beobachtung entspricht[2]). Die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupfer sollte andererseits grösser sein als die in Silber, da der Ionenradius von Kupfer erheblich kleiner ist als der von Silber und beide Elemente wohl zunächst einfach geladene Ionen bilden. Dies trifft in der Tat zu, denn während die Aufnahme von Wasserstoff durch Kupfer gut messbar ist[3]), fanden die meisten Autoren für Silber keine oder nur äusserst geringe Wasserstoffaufnahme[4]). Da Gold einen noch grösseren Ionenradius hat als Silber, so sollte es in gröberer Form keinen Wasserstoff lösen, was mit den Beobachtungen von Sieverts[5]) übereinstimmt.

Ganz ähnlich wie beim Eisen und Nickel liegen die Verhältnisse bei Rhodium und Palladium. Das Rhodium hat den grösseren Ionenradius und nimmt nach den Messungen von Sieverts zwischen 420° und 1020° keine messbaren Mengen Wasserstoff auf[6]), während das Palladium in diesem Temperaturbereich zwar geringe[7]), zum Teil

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 597.
[2]) Sieverts, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 597.
[3]) Vgl. z. B. Sieverts, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 142.
[4]) Sieverts, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 120; Naumann und Streints, Monatsh. f. Chemie **12**, 655; Baxter, Amer. Chem. Journ. **22**, 362.
[5]) Ber. **43**, 896.
[6]) Ber. **45**, 229.
[7]) Vgl. Sieverts, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 115.

sehr geringe[1]), aber doch noch messbare Mengen Wasserstoff aufnimmt.

Da die Aufnahme von Wasserstoff durch das Katalysatormetall mit nachfolgender Ionisation eine wichtige Phase des Hydrierungsprozesses bildet, so war anzunehmen, dass die Abstufungen in dem Verhalten der einzelnen Katalysatormetalle zum Wasserstoff sich auch bei dem Hydrierungsprozess selbst widerspiegeln würde, wenn auch im einzelnen die Vorgänge hier unter Umständen weniger durchsichtig sind, da der Hydrierungsprozess ein komplizierter Vorgang ist; denn an ihm ist ja nicht nur der Wasserstoff und das Metall, sondern auch die zu hydrierende organische Substanz beteiligt. Man ersieht nun aus der obigen Zusammenstellung ohne weiteres, dass die Reihenfolge und Grössenordnung der Ionenradien bei den genannten Elementen auch die bekannten Abstufungen in der Wirksamkeit dieser Elemente als Hydrierungskatalysatoren wiedergibt.

Man weiss ja schon lange, dass z. B. in der Reihe Nickel, Cobalt, Eisen das Nickel mit dem kleinsten Ionenradius der wirksamste Hydrierungskatalysator ist. In der Tabelle 2 stehen nun noch zwei bemerkenswerte Elemente aufgeführt, nämlich Zink und Blei. Das Zink hat einen Ionenradius, welcher kleiner ist als der des Kupfers; somit sollte das Zink mehr Wasserstoff aufnehmen als Kupfer und ein besserer Hydrierungskörper sein als dieses. Zink ist nun in der Tat, wie weiter unten gezeigt wird, in fein verteilter Form auch unter milden Bedingungen[2]) ein ausgezeichneter Hydrierungskatalysator, wenn man nur dafür sorgt, dass der vergiftende Sauerstoff ausgeschlossen wird. Was die Aufnahme von Wasserstoff durch Zink betrifft, so hat Sieverts[3]) gezeigt, dass Zink bis zu Temperaturen von seinem Schmelzpunkt und auch im geschmolzenem Zustand, d. h. bis zu Temperaturen von 600° keinen Wasserstoff aufnimmt[4]). In demselben Temperaturbereich ist auch die Wasserstoffaufnahme von Kupfer sehr gering, so dass ein erheblicher Unterschied in dem Verhalten beider Metalle nicht vorhanden ist. Vielleicht würde sich das Verhalten der beiden Metalle zu Wasserstoff umkehren, wenn es möglich wäre, den gerade beim Zink besonders stark vergiftend wirkenden Sauerstoff oder Wasserdampf völlig auszuschliessen.

---

[1]) In Form eines technischen Drahtes.

[2]) Dass Zinkstaub bei 290–300° und 130 Atm. Druck hydrierend wirkt, hat Ipatiew, Ber. **44**, 3459 gezeigt.

[3]) Vgl. Sieverts, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 708.

[4]) Sieverts und Krumbhaar, Ber. **43**, 896.

Das Blei gehört nicht zu den Elementen der Klasse IV, sondern zu denen der Klasse III. Es steht aber in der Nähe eines Minimums der Atomvolumenkurven und hat 18 Elektronen in der Aussenhülle; das rechtfertigt seine Besprechung. Pb^{++} hat nach der Schätzung von Herrn Grimm einen Ionenradius von 1·1; das zugehörige r ist also mindestens ebenso gross. Es sollte demnach nach der Zusammenstellung S. 201 nicht befähigt sein, Wasserstoff zu ionisieren. In der Tat löst Blei in Form eines groben Pulvers oder in geschmolzener Form Wasserstoff nicht und zeigt in fein verteilter Form bei mässigen Temperaturen praktisch keine katalytische Eigenschaften. In vielen Fällen wirkt es direkt als Kontaktgift[1]).

Ich habe die katalytischen Eigenschaften der fein verteilten Metalle: Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Zink und Blei bei ein und derselben Reaktion miteinander verglichen und zwar wurde die Reaktion $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ gewählt, da diese sich leicht in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren vollzieht und ihr Verlauf sich gasanalytisch gut verfolgen lässt. Die Katalysatoren wurden in allen Fällen durch Reduktion der zugehörigen, möglichst reinen Metallkarbonate, bzw. Oxyde, bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserstoff erhalten. Nur Zink wurde, da es durch Reduktion mit Wasserstoff in fein verteiltem Zustand nicht erhältlich ist, aus der luftfreien alkoholischen Chlorzinklösung mit feinstem Magnesiumpulver gefällt und durch Waschen mit verdünnter wasserfreier, alkoholischer Salzsäure von anhaftendem Magnesiumpulver befreit, mit absolutem Alkohol unter Luftabschluss gewaschen und alsdann getrocknet. Die Ausführung erfolgte in der in Fig. 3 wiedergegebenen Apparatur, deren Handhabung ohne weiteres verständlich sein dürfte. Der Katalysator (etwa 1 g Metall) wurde in der Glasente H selbst hergestellt, in dem eine Mischung von 30 cm³ Glaspulver mit der berechneten Menge des betreffenden Oxyds oder Karbonats im elektrischen Ofen im Wasserstoffstrom reduziert wurde. Nur im Falle des Zinks wurde das anderweitig reduzierte Zinkpulver mit dem Glaspulver gemischt. Es wurde nun über den fertigen Katalysator das Gemisch von Äthylen und Wasserstoff in verschiedener Geschwindigkeit geleitet, wobei die Strömungsgeschwindigkeit in Kubikzentimetern des pro Minute eintretenden Gasgemisches bestimmt wurde. Der Umsatz liess sich ohne weiteres aus der Volumenkontraktion berechnen und wurde auch noch gasanalytisch bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 3 enthalten.

---

[1]) Maxted, Journ. Chem. Soc. **119**, 1280—1284.

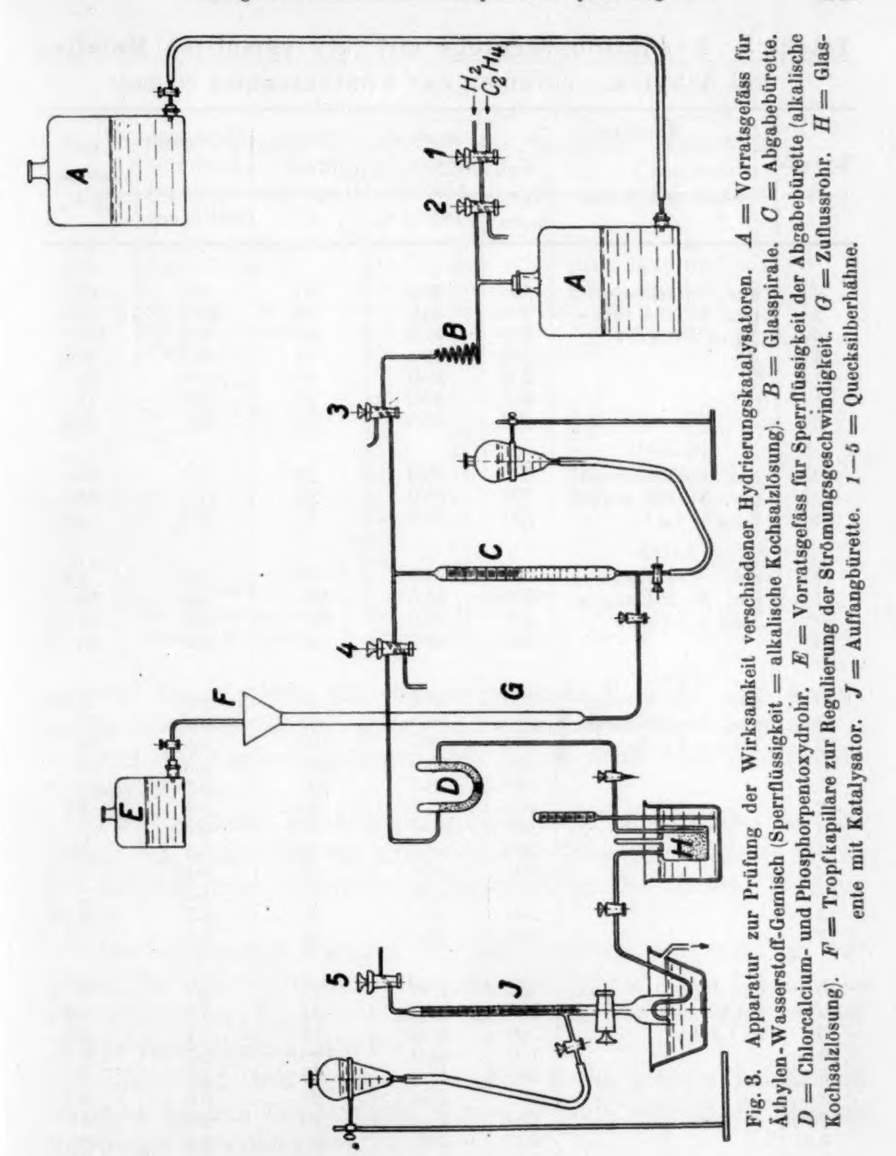


Fig. 3. Apparatur zur Prüfung der Wirksamkeit verschiedener Hydrierungskatalysatoren. *A* = Vorratsgefäss für Äthylen-Wasserstoff-Gemisch (Sperrflüssigkeit = alkalische Kochsalzlösung). *B* = Glasspirale. *C* = Abgabebürette. *D* = Chlorcalcium- und Phosphorpentoxydrohr. *E* = Vorratsgefäss für Sperrflüssigkeit der Abgabebürette (alkalische Kochsalzlösung). *F* = Tropfkapillare zur Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit. *G* = Zuflussrohr. *H* = Glasente mit Katalysator. *J* = Auffangbürette. *1—5* = Quecksilberhähne.

In Tabelle 3 sind für jedes Element eine ganze Anzahl von Versuchsergebnissen angegeben. Bei den Versuchen wurde variiert: Strömungsgeschwindigkeit und Reduktionstemperatur des Metalloxyds bzw. -karbonats. Die letztere Variation ergibt verschieden aktive Kataly-

Tabelle 3. Reduktionsversuche mit fein verteilten Metallen bei Äthylen. Volumen des Kontaktraums 30 cm³.

Versuch Nr.	Katalysator		Gehalt an Äthylen des Ausgangsgases in %	Hydrierungstemperatur C°	Strömungsgeschwindigkeit pro Min. in cm³	Umsetzung in %
	Name und Menge	Red. Temp. in Grad				
	Nickel					
3 a	aus Nickelkarbonat	300	48·0	20	3·0	100
3 b	pur. Nr. 134 angew.	300	48·0	20	22·0	97·6
4 a	1 g = 0·34 g *Ni*	300	41·4	20	2·3	100
4 b		300	41·4	20	16·3	99·6
1 a		400	48·0	20	3·5	95
1 b		400	48·0	20	10·0	77
2 a		400	48·0	23	4.7	42·5
	Cobalt					
20 a	aus Cobaltkarbonat	300	38·0	22	2·9	98
20 b	pur. Nr. 151 angew.	300	38·0	22	17·0	94
21	2·1 g = 1 g *Co*	200	38·0	21	4·0	4·3
	Eisen					
17 a	aus Ferrihydroxyd	300	38·0	21	3·4	1·9
17 b	pur. Nr. 154 angew.	300	38·0	100	3·5	15
17 c	1·9 g = 1·1 g *Fe*	300	38·0	100	0·6	57
18		500	38·0	100	0·5	35
	Kupfer					
23 a	aus *Cu*-Karbonat	250	38·0	20	3·4	4·8
23 b	pur. Nr. 149 angew.	250	38·0	100	13·5	77
23 c	1·8 g = 1 g *Cu*	250	38·0	100	3·5	92
27		250	38·0	100	4·3	78
24 a		250	38·0	100	3·1	60
12		400	42·6	20	3·5	3·8
13 a		400	42·6	21	2·6	1·8
13 b		400	42·6	100	1·5	5·6
14 a		300	42·6	18	0·46	0
15		300	42·6	22	1·08	1
16 a		200	42·6	21	3·5	3
16 b		200	42·6	21	0·35	4·9
	Silber					
10 a	aus Hydroxyd pur.	100	42·6	22	3·7	0
10 b	Nr. 152 angew. 1·1 g	100	42·6	22	3·3	1·9
10 c	= 1 g *Ag*	100	42·6	22	0·4	2·1
25		100	38·0	100	5·0	0
9 a		200	42·6	20	3·7	3·1
9 b		200	42·6	20	3·6	2·1
9 c		200	42·6	20	0·36	5·6
9 d		200	42·6	20	1·4	0
9 e		200	42·6	20	0·4	0
6 a		200	42·6	20	1·7	0
26 a		200	38·0	100	3·6	0
26 b		200	38·0	200	5·0	3·7
7 a		300	42·6	20	2·2	3·0
7 b		300	42·6	20	1·2	0·7
8 a		400	42·6	20	3·4	0
8 b		400	42·6	20	0·4	1·0

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Katalysator Name und Menge	Red. Temp. in Grad	Gehalt an Äthylen des Ausgangsgases in %	Hydrierungstemperatur C°	Strömungsgeschwindigkeit pro Min. in cm³	Umsetzung in %
	Gold					
28 a	aus $Au(OH)_3$ angew.	100	38·0	100	3·5	5
28 b	1·3 g = 1 g *Au*	100	38·0	100	0·5	0
28 c		100	38·0	150	0·5	0
28 d	aus metall. *Au* (ge-	100	38·0	200—220	0·4	1
36 a	fällt mit Oxalsäure	400	41·0	100	4·3	4·3
36 b	= 1·6 g *Au*)	400	41·0	200	0·4	0
	Blei					
31 a	aus Karbonat pur.	250	41	100	4·2	5
31 b	angew. 2 g = 1 g *Pb*	250	41	200	5·2	0
31 c		250	41	200	0·5	0
30 a		200	41	100	10·0	0
30 b		200	41	200	6·5	1
30 c		200	41	200	0·5	0
38 a		270	41	100	0·5	0
38 b		270	44	200	0·6	0
	Zink					
	mit Magnesium aus	250	ca. 34	17	1·11	64·1
	alkohol. Chlorzinklös.	25	ca. 34	80	1·20	83·9

satoren. Die mit den aktivsten ausgeführten Versuche sind jeweils an die Spitze gestellt und sollen zu Vergleichszwecken dienen.

Aus den Ergebnissen lassen sich für die obige Reaktion folgende Schlüsse ziehen:

Unter gleichen Versuchsbedingungen steigt entsprechend der Abnahme des Ionenradius die katalytische Wirkung vom *Fe* über *Co* zu *Ni*, das von allen untersuchten Katalysatoren die stärkste Wirkung besitzt.

Die katalytische Wirkung von fein verteiltem Kupfer ist bei 20° gering, bei 100° erreicht sie fast die des Cobalts. Der Ionenradius des einwertigen Kupferions steht mit $\varrho = 0{\cdot}5$—$0{\cdot}6$ Å hart an der Grenze der erlaubten ($r = 0{\cdot}5$ Å).

Silber und Gold sind entsprechend ihrem grossen Ionenradius selbst bei höheren Temperaturen nicht oder kaum befähigt, die Äthylenhydrierung zu katalysieren.

Die katalytische Wirkung des aus Bleikarbonat erhaltenen fein verteilten Bleis ist gleich 0. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Maxsted[1]) überein.

[1]) Loc. cit.

Zink ist, entsprechend seinem kleinen Ionenradius, ein kräftiger Hydrierungskatalysator, der die obige Äthylenhydrierung fast so stark katalysiert wie Nickel und wesentlich stärker als Kupfer, das bei 20° fast unwirksam ist; vielleicht ist die katalytische Wirkung reinen, fein verteilten Zinks noch grösser als aus obigen Zahlen hervorgeht; denn es ist sehr schwierig, ein fein verteiltes, oberflächlich nicht oxydiertes, also nicht vergiftetes Zink zu erhalten.

Die obigen Ausführungen gelten für das Arbeiten unter relativ milden Bedingungen.

Bei höheren Temperaturen werden manche der bei gewöhnlicher Temperatur inaktiven Katalysatoren aktiv, wie oben beim Kupfer gezeigt wurde. Dass steigende Temperatur auch Elemente mit ungenügend kleinem Ionenradius aktiv macht, war ja vorauszusehen, denn die Wahrscheinlichkeit des Eintritts der endothermen Ionisation steigt entsprechend der Formulierung $e^{-\frac{Q}{RT}}$ bei gleichbleibendem Q mit wachsendem T. In Übereinstimmung hiermit bekommen bei extremen Bedingungen von Druck und Temperatur fast alle Körper katalytische Eigenschaften. Offenbar gelangen hierbei die Reaktionsteilnehmer in grössere Nähe der Ionenkerne, so dass $r < \varrho$ wird. Vielleicht entstehen ausserdem, z. B. beim Kupfer, auch höher geladene Ionen, wodurch die Wirkung verstärkt wird. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung darf im ganzen als recht befriedigend bezeichnet werden.

c) Die katalytische Hydrierung von mehrfachen Kohlenstoffbindungen eine Ionenreaktion.

Die bisherigen Ausführungen gelten zunächst für den Prozess der Hydrierung von mehrfachen Kohlenstoffbindungen, den man hiernach als eine Ionenreaktion zu betrachten hat.

Das Primäre des Prozesses ist die Ionisation des Wasserstoffmoleküls im Sinne der Gleichungen (5) und (6), die nur mit solchen metallischen Katalysatoren gelingt, deren Ionenradien innerhalb der zulässigen Grenzen liegen; das Sekundäre ist die Ionisation des organischen Reaktionsteilnehmers durch Elektronenaddition, das Endresultat die Bildung des elektrisch neutralen Hydrierungsprodukts.

Die Auffassung der katalytischen Hydrierung als einer Ionenreaktion ist schon öfters vertreten worden, so z. B. von Thomas[1]); sie findet ihre Bestätigung darin, dass es gelingt, Äthylen und Wasserstoff an platinierten Platinelektroden zu einem Gaselement zu kombinieren,

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 92, T. 21 bis 26.

wobei der Wasserstoff an der Kathode, das Äthylen an der Anode auftritt. Das Äthylen fungiert also hierbei als negatives Ion. Die Spannung, die erst nach einigen Tagen ihr konstantes Maximum erreichte, betrug 0·819 Volt, während sich nach der Thomsonschen Regel

$$E = \frac{U}{23046} \text{ Volt,}$$

da U pro Äquivalent $= \frac{37900}{2}$ cal. ist, E zu 0·822 Volt berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert.

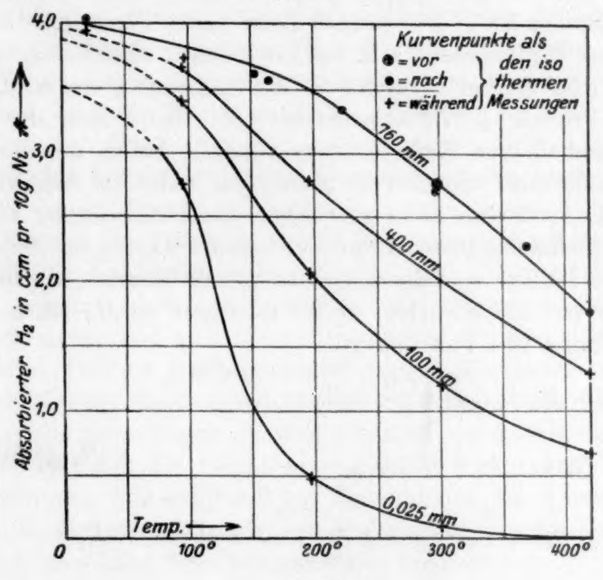


Fig. 4.

Bei der katalytischen Reduktion sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen wie Nitrokörpern, Aldehyden, Ketonen ist der Vorgang anscheinend ein ähnlicher. Wir können hier nicht näher darauf eingehen.

Wir kommen nochmals zurück auf den primären Vorgang des katalytischen Hydrierungsprozesses: Die Absorption der Wasserstoffmoleküle durch das fein verteilte Metall mit nachfolgender Ionisation. Wie besondere experimentelle Untersuchungen bei fein verteiltem Nickel gezeigt haben, fallen die Absorptionsisobaren, die Kurven, welche die Menge des von der Gewichtseinheit aufgenommenen Wasserstoffs bei gleichbleibendem Druck und variabler Temperatur angeben, mit steigender Temperatur. Die beifolgende Fig. 4 zeigt diese Erscheinung deutlich.

Tritt nun an einer Stelle des Katalysators Reaktion unter Wärme-

entwicklung ein, so ist eine lebhafte Wasserstoffentwicklung die Folge. Durch die Gasemission werden die elektrisch neutralen Endprodukte der Reaktion fortgespült. Dann sinkt die Temperatur des Katalysators lokal; es erfolgt erneute Wasserstoffabsorption in dem Masse des Temperaturabfalles, bis nach einer gewissen Zeit der Vorgang sich von neuem wiederholt.

Wir wollen uns den Vorgang der katalytischen Hydrierung an dem Beispiel der Äthylenhydrierung klar machen unter Verwendung des bekannten Bornschen Kreisprozessschemas, wie aus der beifolgenden Fig. 5 ersichtlich ist[1]). Die oberste Zeile dieser Figur links stellt den Bruttoverlauf des Prozesses, z. B. bei Abwesenheit eines Katalysators dar und zeigt, dass hierbei insgesamt die Wärmemenge Q frei wird, welche für diesen Prozess $+37{\cdot}9$ Kalorien beträgt. Damit aber der Prozess bei Abwesenheit von Katalysatoren verläuft, ist es notwendig, die Reaktionsteilnehmer zunächst zu aktivieren, wobei die Aktivierung des Wasserstoffs in diesem Falle ausreicht. Diese Aktivierung kann entweder durch einfache Dissoziation oder Ionisation erfolgen. Die einfache Dissoziation bedingt eine Energiezufuhr von 80 Kalorien, die Ionisation eine solche von 377 Kalorien, da die niedrigste zu H_2^+ führende Ionisationsspannung 16·4 Volt beträgt.

$$H_2 + C_2H_4 \xrightarrow{+Q} C_2H_6 \xleftarrow{-Lw_{C_2H_6}} C_2H_6 \text{ gelöst}$$

$$H_2 \xrightarrow{+Lw_{H_2}} H_2 \text{ gelöst}, \quad C_2H_4 \xrightarrow{+Lw_{C_2H_4}} C_2H_4 \text{ gelöst}$$

$$H_2 + C_2H_4 \text{ gelöst} \underset{+E_{C_2H_4}}{\overset{-J_{H_2}}{\rightleftarrows}} 2\,H^+ + C_2H_4^{2e} \xrightarrow{+Q'} C_2H_6 \text{ gelöst}$$

Fig. 5. Hydrierung des Äthylens.

Man muss also für chemische Begriffe sehr grosse Energiemengen zuführen, um den Prozess in Gang zu bringen. Deshalb ist es verständlich, dass trotz der grossen Wärmetönung des zu Äthan führenden Äthylenhydrierungsprozesses die beiden Gase Äthylen und Wasserstoff bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur bei Abwesenheit von Katalysatoren praktisch nicht aufeinander einwirken. Betrachten wir nun den Vorgang bei Anwesenheit eines Katalysators, so ergibt sich unter Benutzung des Bornschen Schemas folgende Gleichung:

$$Q = Lw_{H_2} + Lw_{C_2H_4} - J_{H_2} + E_{C_2H_4} + Q' - Lw_{C_2H_6}.$$

[1]) Dieses Schema ist durchaus nicht das einzig mögliche. Die Möglichkeit, dass die Reaktion über lockere Metallwasserstoffverbindungen als Zwischenprodukte führt, ist hier nicht berücksichtigt, sie ändert an dem Schema nichts wesentliches.

In dieser Gleichung bedeutet Lw die betreffende reine Lösungswärme, J die Ionisationswärme des gelösten Wasserstoffes, E die Elektronenaffinität in der Metallösung, Q die Wärmetönung des Hydrierungsprozesses und Q' dieselbe in der Metallösung. Die Lösungswärme für Wasserstoff in Nickel ist von Foresti[1]) bestimmt und zu 11·4 Kalorien ermittelt worden. In diesem Werte steckt bereits $-J_{H_2}$, da ja, wie ausgeführt, bei dem Lösungsprozess gleichzeitig Ionisation eintritt. Mit Rücksicht auf den grossen Wert der Dielektrizitätskonstante in Metallen kann nach (4) J_{H_2} und $E_{C_2H_4}$ vernachlässigt werden. Die Lösungswärmen $Lw_{C_2H_4}$ und $Lw_{C_2H_6}$ sind sicher klein und von der gleichen Grössenordnung und liegen wahrscheinlich nicht weit auseinander, so dass die beiden Werte wegen ihres entgegengesetzten Vorzeichens herausfallen. Man sieht, dass die Reaktionswärme Q' kleiner ist als Q und zwar annähernd um den Betrag Lw_{H_2}, also z. B. bei Nickel um 11·4 Cal. Somit werden bei dieser Art von Formulierung des katalytischen Prozesses in keiner Phase des Prozesses grosse Energien frei; hiermit stimmt überein, dass bei den normalen Hydrierungen auch an temperaturempfindlichen Katalysatoren, wie Nickel, sich keine stärkeren Sinterungen zeigen. Auch der Energieaufwand ist in jedem Reaktionsabschnitt gering und aus diesem Grunde ist die katalytische Hydrierung jedem direkten Hydrierungsprozess weit überlegen.

Endlich mag darauf hingewiesen werden, dass bei einigen Hydrierungsprozessen in gasförmigem Zustand feststeht, dass sie Ionenreaktionen sind. So geht aus den Versuchen von Buch Andersen[2]) hervor, dass die Hydrierung von Stickstoff im Gasraum an die Anwesenheit von Stickstoffionen geknüpft ist, die mit den gleichfalls vorhandenen Wasserstoffionen zweifellos eine Ionenreaktion eingehen.

d) Die katalytischen Elemente wirken im wesentlichen als solche.

Bisher wurde stillschweigend angenommen, dass die Elemente in metallischer Form als Hydrierungskatalysatoren wirken. Diese Auffassung ist nicht die einzig mögliche, und es ist schon öfters, so von Erdmann und Bedford[3]) und von Willstätter[4]) die Anschauung vertreten worden, dass die Metalloxyde die Ursache der hydrierenden Wirkung seien. Nachdem aber Kelber gezeigt hat, dass aus Nickelcyanid dargestelltes, völlig sauerstofffreies Nickel ein guter Hydrierungs-

[1]) Gazzetta Chimica Italiana **53**, 487.
[2]) Zeitschr. f. Physik **10**, 54.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **87**, 425; **91**, 469.
[4]) Vgl. z. B. Ber. **54**, 113; **56**, 1394.

katalysator ist[1]) und Metalloxyde wie *NiO* erst bei solchen Temperaturen katalytisch hydrierend wirken, bei denen eine merkliche Reduktion einsetzt, so kann wohl kein Zweifel daran sein, dass das Metall der Träger der katalytischen Eigenschaften ist.

Immerhin ist zu betonen, dass es zur katalytischen Hydrierung keineswegs erforderlich ist, dass der ganze oder auch nur der grösste Teil des katalytisch wirkenden Elements als Metall vorhanden ist. Unter Umständen genügt es, wenn die Oberfläche des als Träger wirkenden Oxydes mit einer dünnen Schicht des betreffenden Metalls überzogen ist. Ein solcher Fall liegt z. B. beim Zinkoxyd vor, das schwer reduzierbar ist und dessen Reduktion wie katalytische Wirkung praktisch erst bei Temperaturen über 300° einsetzt.

Auf den Minimas der Atomvolumenkurven stehen neben den Elementen, welche die typischen Hydrierungskatalysatoren liefern, wie Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und die Platinmetalle, deren Oxyde alle leicht reduzierbar sind, auch eine Reihe anderer Elemente, deren Oxyde schwer reduzierbar sind und die wegen der Leichtigkeit, mit der die einzelnen Oxydationsstufen ineinander übergehen, typische Oxydationskatalysatoren sind. Es sind dies insbesondere die Elemente Vanadin, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran. Ausserdem ist noch das zu den Hydrierungskatalysatoren gehörige Zink zu nennen, dessen Oxyd bei mittleren Temperaturen (100 bis 300°) praktisch nicht reduzierbar ist. Diese Elemente finden auch in Form ihrer Oxyde sehr häufig als Zusätze oder als sogenannte Aktivatoren Verwendung bei der Darstellung von Hydrierungskatalysatoren. Diese Oxyde lassen sich zum Teil unter bestimmten extremen Bedingungen mit Wasserstoff reduzieren, wie dies z. B. von v. Wartenberg, Broy und Reinicke gezeigt worden ist[2]).

Theoretisch lässt sich jedes Metalloxyd reduzieren, wenn man genügende Mengen trocknen Wasserstoff anwendet oder dafür sorgt, dass das bei der Reaktion entstehende Wasser quantitativ entfernt wird. Leicht reduzierbar sind diejenigen Metalloxyde, deren Reduktion unter Wärmeentwicklung verläuft, während die Reduktionen unter Wärmeverbrauch nur schwer zu Ende zu führen sind.

Wenn es sich um einen endothermen Reduktionsprozess

$$MeO + H_2 = Me + H_2O - x \text{ Cal.}$$

handelt, so liegt eine weitere Möglichkeit, den Umsatz zu erhöhen darin,

---

[1]) Ber. **54**, 1701; **57**, 136.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 214.

dass man ein anderes Metall zufügt, das mit dem gebildeten *Me* eine Legierung oder einen Mischkristall unter positiver Wärmetönung bildet. In diesem Falle nimmt die Wärmetönung der Reduktionsreaktion zu und damit auch die Menge des Umsatzes. Das ist vielfach der Fall, wenn gemäss den zahlreichen, in der Patentliteratur angeführten Vorschriften, schwer reduzierbare Metalloxyde als Aktivatoren zu leicht reduzierbaren Metalloxyden zugesetzt werden; vielfach sind die Bedingungen hierbei so, dass nach der Reduktion Legierungen mit positiver Wärmetönung entstehen, so dass alsdann auch das schwer reduzierbare Oxyd reduziert wird und sich an dem Hydrierungsprozess beteiligen kann. So wird z. B. ZnO bei Gegenwart von CuO wesentlich leichter reduziert, als wenn es für sich allein der Reduktion mit Wasserstoff unterworfen wird. Das ist offenbar darauf zurückzuführen, dass, wie Baker gezeigt hat[1], die Bildungswärme von Kupferzinklegierungen positiv und besonders bei höherem Kupfergehalt stark positiv ist. Ähnliche Beobachtungen wurden z. B. von v. Wartenberg, Broy und Reinicke[2] gemacht, die zeigten, dass die Oxyde der Elemente Yttrium, Zirkon und Thorium bei Gegenwart von Metallen, mit denen die Elemente sich legieren können, reduziert werden.

Ob die aus den Oxyden von Vanadin, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan erhältlichen Metalle katalytische Eigenschaften haben, ist nicht bekannt; auch die Grösse ihrer Ionenradien steht nicht fest, so dass man auch hieraus keine Schlüsse ziehen kann; es ist möglich, dass ihre Wirkung als Zusatz zu Katalysatoren bei dem Hydrierungsprozess lediglich darauf beruht, dass sie die Oberfläche des Katalysators erneuern. Der Zusatz von Metalloxyden führt die Bildung von Wasserdampf herbei, so dass sich im Kontaktraum ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Metall, Metalloxyd und Wasserdampf einstellen kann. Dann wird im Reaktionsraum beständig Metall in Metalloxyd und letzteres wieder in ersteres unter fortwährender Oberflächenerneuerung und eventuell -vergrösserung übergehen. Da diese Umsetzungen das natürliche Altern, d. h. den Sinterungsprozess des Katalysators verhindern, so ist in dieser Erscheinung die Erklärung für die Bedeutung der Anwesenheit von Metalloxyden zu suchen, auf die Willstätter[3] wiederholt hingewiesen und die an und für sich nicht bestritten werden soll[4].

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 630.

[2] Loc. cit.

[3] Loc. cit.

[4] Auf die reaktionsfördernde Wirkung nicht oder kaum reduzierbarer Metalloxyde, die als Träger wirken, soll hier nicht eingegangen werden.

II. Form der Wasserstoffkatalysatoren.

a) Oberflächenentwicklung und Methode zu ihrer Bestimmung.

Es ist schon oft darauf hingewiesen worden, dass zwischen der Oberflächenentwicklung, der Wasserstoffaufnahme und der Aktivität von Katalysatoren Zusammenhänge bestehen. So haben z. B. L. und O. Wöhler und Plüddemann festgestellt, dass bei höheren Temperaturen dargestellte Katalysatoren weniger aktiv sind und diese Verringerung der Aktivität auf Sinterungserscheinungen zurückzuführen ist[1].

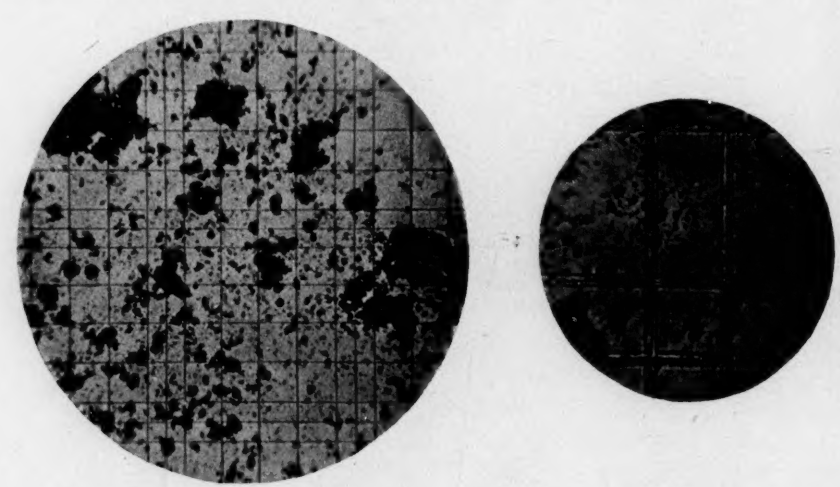


Fig. 6. Reduktionstemperatur 300° C. Fig. 7. Reduktionstemperatur 300° C.
Nickelpulver aus Nickelkarbonat durch Wasserstoffreduktion bei verschiedenen Temperaturen. Vergrössert; Kante eines kleinen Quadrats = 0·025 mm.

In der Tat kann man sich leicht durch den mikroskopischen Anblick davon überzeugen, dass die Erhöhung der Temperatur über bestimmte Grenzen hinaus bei der Darstellung von Katalysatoren mit einer Verkleinerung der Oberfläche verknüpft ist. Dies zeigt sich besonders deutlich in den mikrophotographischen Aufnahmen von Nickelpulvern, die auf Fig. 6, 7, 8, 9 wiedergegeben sind. Während das durch Reduktion aus Nickelkarbonat bei 300° erhaltene Nickelpulver (Fig. 6 und 7) ausserordentlich fein verteilt ist, wird die Korngrösse beträchtlich grösser beim Erhitzen auf 500° und noch grösser beim Erhitzen auf 800°. Gleichzeitig ändert sich die Farbe: während das bei 300° erhaltene Nickelpulver schwarz ist, ist das bei 500° erhaltene

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 641.

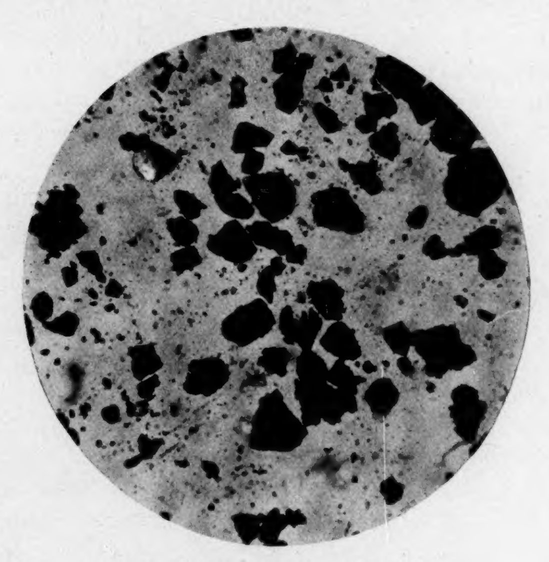


Fig. 8. Reduktionstemperatur 500° C.

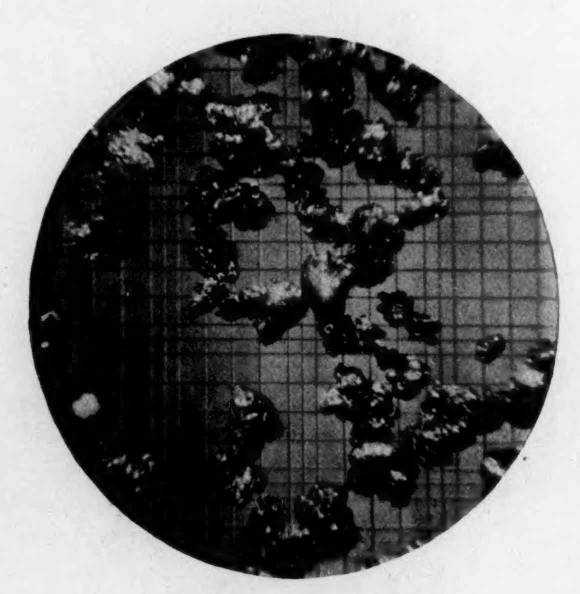


Fig. 9. Reduktionstemperatur 800° C.

Nickelpulver aus Nickelkarbonat durch Wasserstoffreduktion bei verschiedenen Temperaturen. Vergrössert; Kante eines kleinen Quadrats = 0·025 mm.

grau und das bei 800° erhaltene metallisch glänzend weiss. Das letztere ist völlig inaktiv, während das bei 500° erhaltene nur geringe Aktivität besitzt und das durch Reduktion bei 300° erhaltene die typischen energischen Wirkungen des Nickelkatalysators zeigt. Wenn so auch das qualitative Bild feststeht, so fehlen doch die quantitativen Beziehungen. Diese sind erst aufzustellen, wenn eine Methode gegeben ist, um die Oberflächengrösse dieser Metallpulver zu messen.

Für die Bestimmung von Oberflächen von Pulvern sind eine Reihe von Methoden angegeben worden, so von Paneth[1]), von Hahn[2]) und von Wolff[3]). Die letztere Methode wurde mit einigen Modifikationen angewandt. Diese Methode beruht darauf, dass die Stärke des chemischen Angriffs einer Flüssigkeit auf einen festen Körper proportional der Oberfläche des letzteren ist. Dementsprechend hat Wolff die Oberflächengrösse O_x von Glaspulvern bestimmt, indem er den Gewichtsverlust Δ_x ermittelte, den sie z. B. unter dem Einfluss verdünnter Natronlauge unter bestimmten Temperatur- und Rührbedingungen erlitten. Indem er unter den gleichen Bedingungen den Gewichtsverlust Δ von Glasplatten bekannter Oberfläche O bestimmte, konnte er nach der Gleichung $\frac{O_x}{O} = \frac{\Delta_x}{\Delta}$ die gesuchte Oberfläche des Glaspulvers O_x bestimmen.

Die theoretischen Grundlagen der vorliegenden Methode, soweit sie die Auflösung des Metallpulvers betreffen, sind den Arbeiten von Noyes und Whitney[4]), Nernst[5]) und Denham[6]) zu entnehmen, in denen der Vorgang der Auflösung einer festen Phase studiert und die mathematische Ableitung gegeben ist.

Die Erscheinung der Auflösung der festen Phase ist hiernach als ein Diffusionsvorgang zu betrachten. Man kann sich vorstellen, dass die feste Substanz stets mit einer dünnen Schicht ihrer gesättigten Lösung umgeben ist, und dass der Vorgang in einer Diffusion aus dieser Schicht in den übrigen Teil der Lösung besteht, welche Lösung durch Umrühren homogen gehalten wird. Dann wird offenbar nach dem bekannten Diffusionsgesetz die Auflösungsgeschwindigkeit proportional sein der Differenz zwischen der Konzentration der gesättigten und derjenigen der zur Zeit vorhandenen Lösung. Es ist also

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 113.
[2]) Verhandl. der 100. Vers. der deutsch. Naturf. u. Ärzte.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 138.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 690.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 641.

$\frac{dx}{dt} = C(S - x)$, wo x die jeweilige Konzentration der Lösung, S die Konzentration der gesättigten Lösung, t die Zeit, C eine Konstante bedeutet. $\frac{dx}{dt}$ ist ein Mass der Auflösungsgeschwindigkeit, die offensichtlich um so kleiner wird, je mehr x sich S nähert. Um bei den Bestimmungen nach dieser Methode somit Resultate zu erhalten, die durch Konzentrationsänderungen nicht beeinflusst werden, sind die Versuchsbedingungen so zu wählen, dass x auch im höchsten Falle klein bleibt gegenüber S, so dass die Lösungsgeschwindigkeit sich im Verlaufe der Bestimmung praktisch nicht ändert. Die Methode wurde zur Bestimmung der Oberflächenentwicklung von Nickelpulver benutzt.

Die Löslichkeit des Nickelchlorürs ist bekannt[1]). Es enthalten 100 g Lösung im Gleichgewicht mit $NiCl_2 6 H_2O$

bei 10° 37·5 % $NiCl_2$ wasserfrei
bei 20° 39·0 % $NiCl_2$ „
bei 30° 40·5 % $NiCl_2$ „

Gearbeitet wurde bei Temperaturen von 0 bis 25°; die Konzentration der Lösung betrug im Durchschnitt 0·01 bis 0·2 % (a), im äussersten Falle 0·3 bis 0·6 % (b); das Verhältnis $\frac{S - x_b}{S - x_a}$ ist somit auch in diesem äussersten Falle praktisch $= 1$, so dass die Geschwindigkeiten v_a und v_b für die Konzentration a und b praktisch gleich sein müssen. In der Tat ergab ein absichtlicher Zusatz von $NiCl_2$ in Höhe von (b) keine merkliche Verlangsamung der Lösungsgeschwindigkeit. Genau die gleiche Überlegung gilt für die Konzentration des Lösungsmittels, als welches 2·5 volumprozentige Salzsäure in einer Menge von 2 Litern angewandt wurden. Da diese 2 Liter 50 g Salzsäure enthielten und durchschnittlich 1 bis 2·5 g Salzsäure verbraucht wurden, so kommen also Konzentrationsänderungen nur bis 5% des Gesamtwertes vor. Geprüft wurde der Angriff verdünnter Salzsäure (2·5 %) auf Nickelplatten, Nickelpulver von bekannter und unbekannter Oberfläche; hierbei erwies es sich zur Erzielung gleichmässiger Resultate als nötig, nicht nur stark zu rühren, sondern auch in Gegenwart eines bestimmten Gases zu arbeiten. Am besten bewährte sich die Versuchsanordnung, bei der in die verdünnte Salzsäure, in der sich die Platten, bzw. die Pulver befanden, unter starkem Rühren gemessene Mengen Luft eingeblasen wurde, alsdann löst sich das Nickel allmählich auf und der zeitliche Verlauf des Lösungsprozesses kann durch Probeentnahme und Titration des gebildeten Nickelchlorürs bestimmt werden.

Arbeitet man statt in einer Luft- in einer Kohlensäureatmosphäre, so werden keine konstanten Zahlen erzielt, wohl deshalb, weil sich zeitweise auf dem Metallpulver oberflächlich schwer lösliche Subchloride bilden; in diesem Falle würde der Angriff durch die Salzsäure ganz wesentlich verlangsamt werden.

Nickelpulver von berechenbarer Oberfläche kann man erhalten, wenn man Nickel nach dem Schoopschen Verfahren durch eine

---

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Auflage, S. 676.

durchlöcherte Asbestplatte, die die Randstrahlen abhält, in Wasser spritzt. Man erhält auf diese Weise kleine Hohlkügelchen aus Nickel,

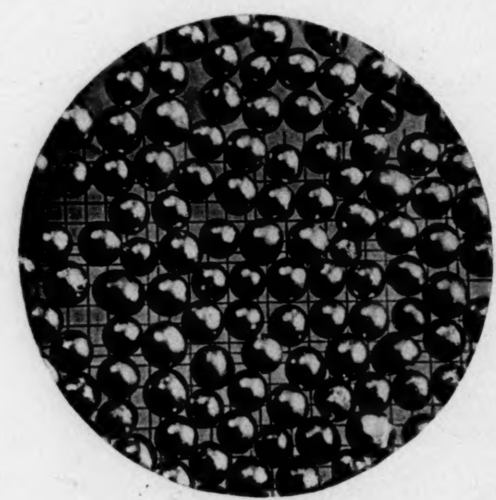


Fig. 10.

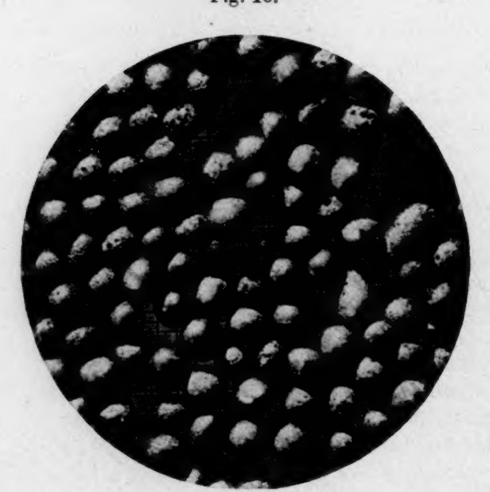


Fig. 11.

Nickelpulver nach dem Schoopschen Verfahren verspritzt. Fig. 10 vor, Fig. 11 nach der Einwirkung von Salzsäure. Vergrössert; Kante eines grossen Quadrats 0·05 mm.

die man durch Sieben auf gleiche Korngrösse bringt und durch Kochen mit verdünnter Natronlauge reinigt. Solche Kügelchen sind auf beiliegender Fig. 10 wiedergegeben. Ihr Radius betrug im Mittel

$5{\cdot}33 \cdot 10^{-3}$ cm, ihr spez. Gewicht 6·38; die Oberflächenentwicklung pro Gramm betrug 87·7 cm².

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf dieses Pulver zeigte sich — von einzelnen Werten, die herausfielen, abgesehen — innerhalb einer zweistündigen Versuchsdauer keine nennenswerte Änderung des Angriffs; die Oberfläche wird hierbei aufgerauht[1] (Fig. 11). Es ergab sich, dass im Mittel pro Sekunde und Quadratzentimeter Oberfläche $1{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$ g Nickel gelöst wurden.

Für Platten wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen folgende Angriffszahlen erhalten:

1. Bei einer Stellung senkrecht zur Stromrichtung $1{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ pro Quadratzentimeter und Sekunde.

2. Bei einer Stellung parallel zur Stromrichtung $1{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$ pro Quadratzentimeter und Sekunde.

Wir wollen diese Werte als Angriffszahlen bezeichnen. Der Durchschnittswert sämtlicher Angriffszahlen (a) ist also

$$a = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{g/cm^2 \cdot sec.}$$

Dieser Wert wurde allen Berechnungen zugrunde gelegt.

Die gebräuchlichen Nickelkatalysatoren, die ja durchweg durch Reduktion von Nickeloxyd oder Nickelkarbonat mit Wasserstoff hergestellt werden, bestehen, wie eine mikroskopische Untersuchung zeigt, aus einem Gemisch von ganz unregelmässig gestalteten Teilchen der verschiedensten Durchmesser, die je nach der Darstellungsart in sehr weiten Grenzen, anfangend von 10^{-1} bis 10^{-2} cm bis zu ultramikroskopischer Grösse, schwanken, während das Vergleichspulver eine Korngrösse von $5{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ cm hatte (siehe oben).

Wenn man auf einen solchen Nickelkatalysator verdünnte Salzsäure einwirken lässt, so setzt der Lösungsprozess anfangs mit sehr grosser Geschwindigkeit ein, doch nimmt diese schon nach Verlauf von etwa 11 Sekunden stark ab, um nach einer gewissen Zeit nahezu konstant zu werden. Offenbar werden anfangs die ultramikroskopischen Teilchen sehr rasch gelöst und die Lösungsgeschwindigkeit nimmt mit dem Wachsen der Korngrösse ab; nach einer gewissen Zeit sind nur noch grobe Metallkörnchen übrig. Während des Lösungsprozesses verschwinden also grosse Mengen kleinster Teilchen, die gerade eine besonders starke Oberflächenentwicklung haben; die Oberfläche der

---

[1]) Dass diese Aufrauhung, die natürlich eine Vergrösserung der Oberfläche bedeutet, bei der Bestimmung innerhalb gewisser Grenzen nicht in die Erscheinung tritt, wird durch die Theorie der Lösungsschicht, die nivellierend wirkt, erklärt.

noch vorhandenen wird immer kleiner und schliesslich nimmt sie, wenn die kleinen Teilchen verschwunden sind, für kleinere Zeitintervalle nahezu konstante Werte an.

Die Fig. 12 zeigt den Verlauf des Lösungsprozesses bei vier verschiedenen Nickelpulvern.

Die Pulver 117, 138 und 138e enthalten nur geringe Mengen kleinster Anteile — nach 11 Sekunden sind etwa 4% des Gesamtnickels gelöst; vom Pulver 134 dagegen wurden nach 11 Sekunden 23% gelöst; der Anteil an ultramikroskopischen, bzw. sehr kleinen Teilchen ist hier bedeutend grösser. Dieses letztere Pulver hat eine

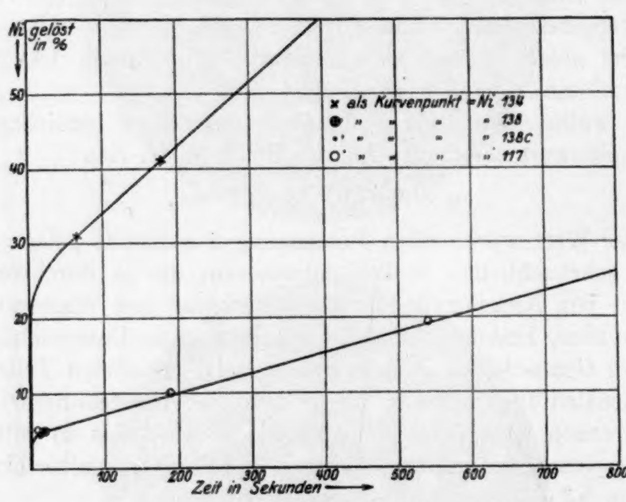


Fig. 12.

weitaus grössere Aktivität. In allen Fällen ist aber der Sekundenwert des zur Zeit t_0 gelösten Nickels durch Interpolation nicht mehr zu ermitteln, da die Kurve anfangs mit der Ordinatenachse zusammenfällt.

Es bleibt nichts anderes übrig, als nach möglichst kurzer Zeit — es wurden 11 Sekunden genommen — die erste Bestimmung auszuführen und aus der Menge des gelösten Nickels den Durchschnittswert für dieses erste Intervall zu berechnen. Je kleiner diese Intervalle genommen werden, um so mehr werden diese Werte den Veränderungen im Verlauf des Lösungsprozesses Rechnung tragen.

Die so für die ersten 11 Sekunden gefundenen Sekundenwerte sind also Durchschnittswerte und haben den Wert von Vergleichs-

zahlen. Die wahre Oberfläche des Nickelpulvers bei Beginn des Versuches kann, wie oben ausgeführt, nicht ermittelt werden. Sie ist sicher grösser als die aus dem Mittelwerte der ersten 11 Sekunden errechnete.

Aber es hat sich gezeigt, dass die so errechneten Oberflächengrössen bei sonst gleichen Verhältnissen ein Mass für die Aktivität des Metallpulvers sind, so dass mit dieser Methode eine Wertbestimmung des Katalysators gegeben ist.

In der Fig. 13 sind aus den gefundenen Mengen des in der Zeiteinheit gelösten Nickels — in Durchschnittswerten für das Beobach-

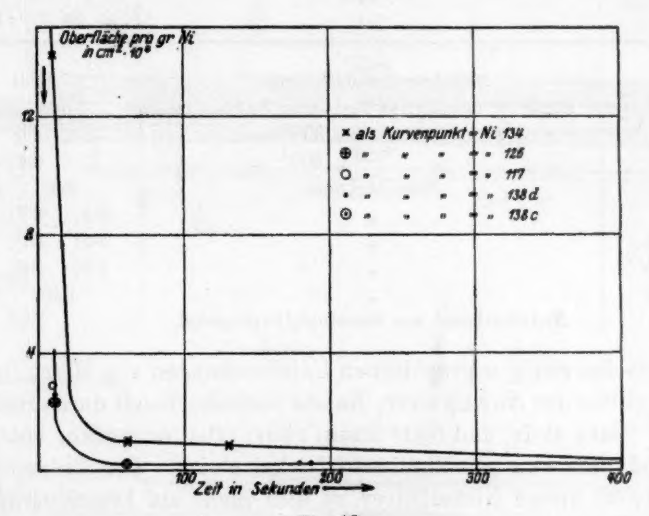


Fig. 13.

tungsintervall — die zugehörigen Oberflächen berechnet und graphisch wiedergegeben; man sieht, dass der erste für das Nickelpulver 134 gefundene Wert $14{\cdot}0 \cdot 10^4$ cm² pro Gramm *Ni* ist, während die entsprechenden Werte für die Pulver 117, 126, 138d und 138c $2{\cdot}3$ bis $2{\cdot}8 \cdot 10^4$ cm² pro Gramm *Ni* betragen; dann nimmt die Oberfläche sehr rasch ab.

Konstanz der so ermittelten Werte.

Die Konstanz der so ermittelten Werte ist genügend; ein und dasselbe Nickelpulver lieferte nach der Reduktion bei 300 bis 320° durchweg einen Katalysator, dessen Oberflächenwerte für die ersten 11 Sekunden meist nur mässigen Schwankungen unterworfen waren.

Da jede Bestimmung eine besondere Darstellung des Katalysators erfordert, so stecken in diesen Zahlen auch die Fehler, die durch die unvermeidlichen Schwankungen bei der Darstellung des Katalysators bedingt sind. Mit Rücksicht hierauf müssen die Übereinstimmungen als ausreichend bezeichnet werden. Die Tabelle 4 gibt das Resultat einer grösseren Anzahl von Bestimmungen und zeigt deren Konstanz.

Tabelle 4. Oberfläche verschiedener Nickelkatalysatoren.

Nickelpulver Nr.	Nickelpulver hergestellt aus	Relative Oberfläche pro Gramm *Ni* in den ersten 11 Sekunden (in $cm^2 \cdot 10^4$)
—	Nickelmagnesiumlegierung	22·0
143	Stark verunreinigtem basischem Nickelnitrat	17·0; 15·3
134	Nickelkarbonat bei 300° red.	14·0
134	" " 500° "	6·1
141	Nickelkarbonat	2·8; 3·1
144	"	2·4; 2·7; 2·4
138 a	"	2·4; 2·6; 2·1
138 b	"	1·85; 2·2; 1·9
141 c	"	1·45; 1·3
142	Nickelkarbonat aus Dimethylglyoximnickel	1·95

Nach den röntgenographischen Untersuchungen von Herrn Dr. Brill sind die Gitter der Nickelpulver, die aus Nickelkarbonat durch Reduktion bei 350° (stark aktiv) und 650° (kaum aktiv) erhalten waren, völlig identisch und dem von gewöhnlichem Nickel gleich. Der Unterschied in der Aktivität dieser Nickelpulver ist also nicht auf kristallographische Unterschiede zurückzuführen. Von einer Raumbeanspruchung des eingetretenen Wasserstoffs war nichts zu merken.

b) Methoden zur Bestimmung des vom Nickel aufgenommenen Wasserstoffs und Ergebnisse dieser Bestimmungen.

Die Bestimmung des vom Nickel aufgenommenen Wasserstoffs wurde teils durch Verbrennung, teils durch Abpumpen und nachherige Verbrennung ausgeführt. Die hier benutzten Methoden waren im wesentlichen dieselben, wie sie von Sieverts[1]), Neumann und Streintz[2]), Taylor und Burns[3]) beschrieben worden sind, so dass auf

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 169 ff.; **77**, 597.
[2]) Monatsh. f. Chemie **12**, 642.
[3]) Amer. Chem. Journ. **43**, 1273.

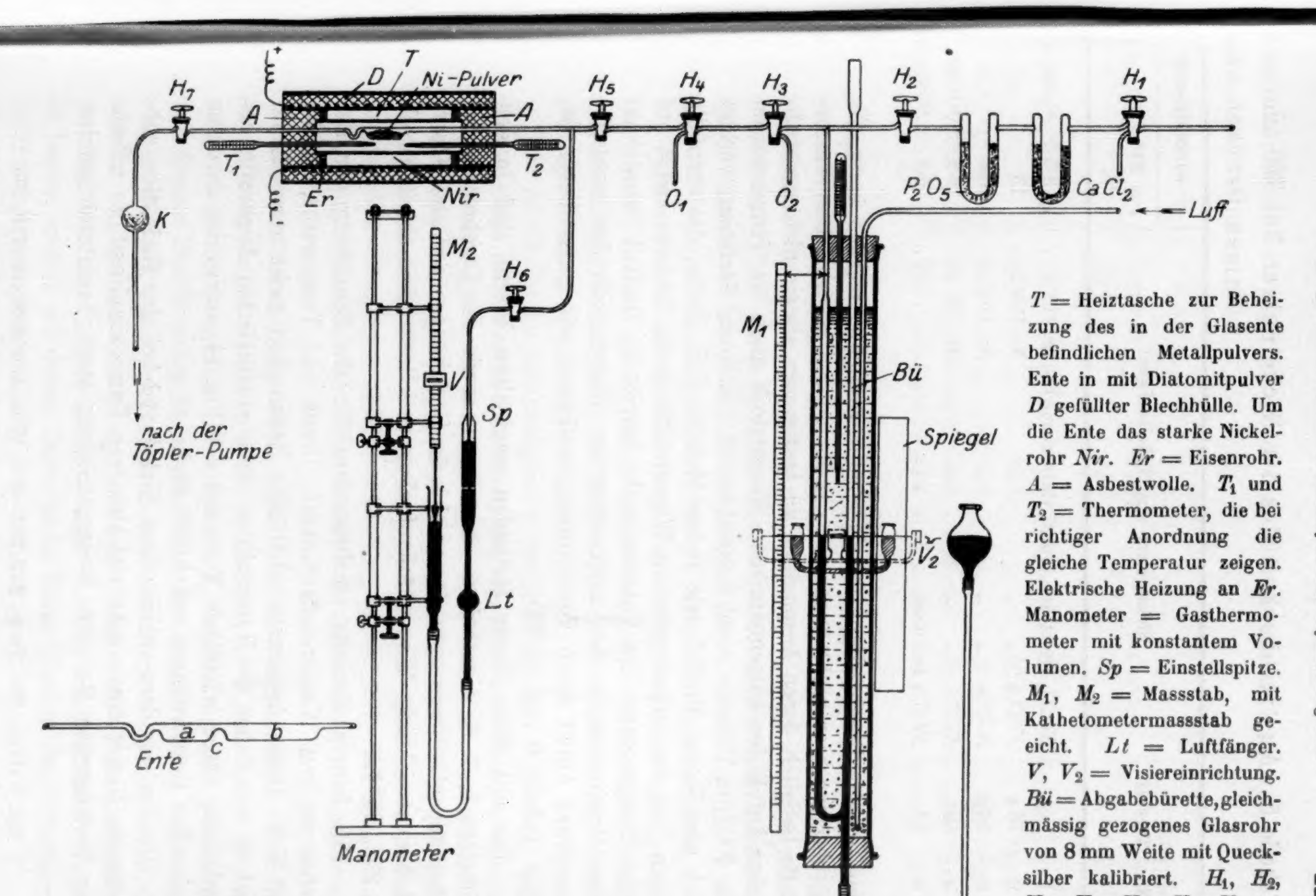


Fig. 14. Apparatur zur Bestimmung des von fein verteiltem Nickel bei verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen aufgenommenen Wasserstoffs.

T = Heiztasche zur Beheizung des in der Glasente befindlichen Metallpulvers. Ente in mit Diatomitpulver D gefüllter Blechhülle. Um die Ente das starke Nickelrohr *Nir*. *Er* = Eisenrohr. A = Asbestwolle. T_1 und T_2 = Thermometer, die bei richtiger Anordnung die gleiche Temperatur zeigen. Elektrische Heizung an *Er*. Manometer = Gasthermometer mit konstantem Volumen. *Sp* = Einstellspitze. M_1, M_2 = Massstab, mit Kathetometermassstab geeicht. *Lt* = Luftfänger. V, V_2 = Visiereinrichtung. *Bü* = Abgabebürette, gleichmässig gezogenes Glasrohr von 8 mm Weite mit Quecksilber kalibriert. H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6, H_7 = Quecksilberhähne. K = mit Blattgold gefüllte Kugel.

Tabelle 5. **Austreibbarkeit des im Nickelpulver bei 760 mm und drigen Drucken und**

Nr.	Versuch	Nickelpulver aus Nickelkarbonat	ausgetriebener	
			$t = 20°$ %	p
1		$NiCO_3$ reinst aus Dimethylglyoximnickel Nr. 113 . .	8·9	N_2-Strom
2	56 a	$NiCO_3$ „ „ „ Nr. 116 . .	13	„
3	56 cl	$NiCO_3$ „ „ „ Nr. 116 . .	18·1	„
4	58ˣ	$NiCO_3$ „ „ „ Nr. 119 . .	16·2	0·04 mm
5	57	$NiCO_3$ technisch	5·3	N_2-Strom

eine erneute Beschreibung der Apparatur verzichtet werden kann. Es ist übrigens hier nicht angängig, die Menge des absorbierten Wasserstoffs lediglich durch Auspumpen zu bestimmen, da ein nicht unerheblicher Anteil des aufgenommenen Wasserstoffs auch bei Temperaturen bis 400° im Vakuum nicht austreibbar ist. In dieser Beziehung verhält sich also Nickel ähnlich wie andere Metalle, z. B. Platin, das ebenfalls einen Teil des aufgenommenen Wasserstoffs durch Erhitzen selbst auf hohe Temperaturen im Vakuum nicht hergibt[1]). Deshalb wurde bei allen Bestimmungen des aufgenommenen Wasserstoffs der nicht abpumpbare Anteil durch Verbrennung bestimmt; wie gross dieser ist, zeigt Tabelle 5 (vgl. S. 235).

Die mit Hilfe dieser Methoden ermittelten Werte sind in den Tabellen 5, 7, 8, 9 enthalten. Aus ihnen, sowie den Ergebnissen der Oberflächenbestimmungen, lassen sich die Beziehungen zwischen Oberflächenentwicklung, Wasserstoffaufnahme und Reaktivität ableiten (vgl. S. 232, 235ff.).

Für feinere Messung, insbesondere für die Ermittlung der Beziehungen von Wasserstoffaufnahme, Druck und Temperatur, ist die mit Hilfe dieser Apparatur erhältliche Genauigkeit nicht ausreichend, und es war daher die Konstruktion einer modifizierten Apparatur erforderlich, deren wichtigste Teile aus der Fig. 14, sowie der darunter stehenden Beschreibung ersichtlich sind.

Da das aus dem voluminösen Nickeloxyd bei der Reduktion entstehende Nickel einen sehr viel kleineren Raum einnimmt, so musste zur Verringerung des die Messgenauigkeit stark beeinträchtigenden

[1]) Vgl. Wilson, Phil. Trans. **202**, 243—275; Wien. Ann. d. Physik (4) **8**, 253.

gewöhnlicher Temperatur gelösten Wasserstoffs bei sehr niehöheren Temperaturen.

Wasserstoff in % bis $T = x^0$								Oxydation %
$t = 100°$ %	p	$t = 200°$ %	p	$t = 300°$ %	p	$t = 400°$ %	p	
18·6	N_2-Strom	72·5	N_2-Strom	86·8	N_2-Strom	95	N_2-Strom	100
24·4	„	46·5	„	88·2	„	90·5	„	100
28·8	„	44·9	„	81·2	„	95	„	100
36	0·04 mm	65	0·04 mm	86·8	0·04 mm	95	0·04 mm	100
18·2	N_2-Strom	33·3	N_2-Strom	64·6	N_2-Strom	95·8	N_2-Strom	100

toten Raumes der Ente, diese, wie aus Fig. 14 (S. 225) ersichtlich ist, in besonderer Form ausgebildet werden. In die Räume a und b kam das Nickeloxyd, das aus Karbonat durch Erhitzen erhalten war; nach beendeter Reduktion wurde das gebildete Nickelpulver nach dem kleineren Raum a gebracht und dann unter sorgfältiger Vermeidung des Luftzutrittes bei c an das Kapillarrohr zu H_5 und H_7 angeschmolzen.

Ferner wurde auf gleichmässige Beheizung der Ente ein grosser Wert gelegt. Dies gelang durch eine weitgehend indirekte Heizung insbesondere dadurch, dass die Ente noch in ein besonderes, starkwandiges Nickelrohr gebracht wurde.

Da somit der im Erhitzungsraum liegende Teil der Apparatur aus Glas gefertigt war, war es nicht möglich, wie Sieverts dies bei seinem Quarzkölbchen getan, unmittelbar hinter dem Heizraum einen Kühler anzubringen und so die Apparatur in zwei kalorimetrisch scharf voneinander getrennte Räume zu zerlegen. Hier war also ein erheblich langsamerer Temperaturabfall vorhanden; auch stieg bei steigender Temperatur das Volumen des durch die Beheizung beeinflussten Raumes.

Für die Berechnung wurde nun zunächst angenommen, dass in dem Entenvolumen v_e die konstante Temperatur T_e, in dem Röhrenvolumen v_r die konstante Temperatur T_r herrschte; das Verhältnis von diesem theoretischen Enten- und Röhrenvolumen wächst dann mit steigender Temperatur und muss durch besondere Versuche ermittelt werden; in diesem Sinne sind sowohl Enten- wie Röhrenvolumen variabel, nur ihre Summe ist konstant. Um dies schärfer hervortreten zu lassen, wollen wir dieses theoretische Entenvolumen das heizbare Entenvolumen nennen.

Ausmessung des Enten- und Röhrenvolumens mittels Stickstoff.

Nachdem Bürette und Hähne durch Auspumpen und Ausspülen von aller Luft befreit waren, wurden sie mit Stickstoff gefüllt, der Hahn H_2 geschlossen, H_3 und H_4 geöffnet, Volumen genau eingestellt und nun portionsweise durch den Hahn H_5 Stickstoff eintreten gelassen und die Druckzunahme mittels Manometer bestimmt; hieraus wurde das Volumen, das von H_7 und Manometerspitze Sp begrenzt wurde, über Ente und H_6 ermittelt. Die einzelnen Messungen ergaben nur Abweichungen, die unterhalb 0·02 cm³ lagen; hierzu musste folgendes beachtet werden: Barometerstand[1]). Aussentemperatur gemessen mit in $^1/_{10}{}^\circ$ eingeteiltem Thermometer und Ententemperatur (bei niedrigen Temperaturen bis 100° auf $^1/_{10}{}^\circ$, von 100° bis 360° bis 0·5°, über 360° bis 2·0° genau gemessen). Die Thermometer wurden vor und nach dem Gebrauch mit siedendem Wasser und Quecksilber nachgeprüft; sie waren amtlich geeicht. Bei dem Einströmenlassen musste für gleiche Hahnstellung von H_5 gesorgt werden, da je nach der zufälligen Bohrung des Hahns diese einmal zu dem Apparatvolumen hinzukommt, das andere Mal nicht. Vor den oben angeführten Messungen wurde zunächst mit Stickstoff aufgeladen, dieser dann abgepumpt und nun erst mit der eigentlichen Messung begonnen. Das nun gefundene Gesamtvolumen besteht aus 2 Teilen: 1. dem heizbaren Entenvolumen, 2. aus dem Volumen der Verbindungsröhren wie Manometer. Die Bestimmung des heizbaren Entenvolumens wurde in der Weise durchgeführt, dass zunächst die Apparatur durch Auspumpen vom Stickstoff befreit wurde, hierauf eine bestimmte Menge Stickstoff eingefüllt, so dass ein Druck von etwa 100 mm entstand, dann aufgeheizt und aus der Druckzunahme das heizbare Volumen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die erhaltenen Werte zeigten ein Ansteigen des heizbaren Volumen bei höheren Temperaturen. Messungen mit ungefüllter Ente wiesen eine geringere Zunahme bei fast den gleichen Bedingungen auf; diese letzteren Zahlen wurden bei späteren Messungen benutzt. Die Zunahme bei mit Nickelpulver gefüllter Ente, die bei 400° C auf das Gesamtvolumen bei gefüllter Ente von etwa 30 cm³ 0·2 cm³ betrug, ist darauf zurückzuführen, dass das fein verteilte Nickelpulver Stickstoff absorbiert und diesen bei steigender Temperatur abgibt. Nachdem die Messungen durchgeführt waren, wurde der Stickstoff bei 400° abgepumpt, und es konnte mit der so vorbereiteten Apparatur mit den eigentlichen Messungen beim Nickelpulver begonnen werden.

Berechnung.

a) Berechnung des Gesamtvolumens v durch portionsweises Füllen der Ente mit Stickstoff: Die Temperaturmessungen beziehen sich auf absolute Temperatur T, Drucke sind mit p und Volumen mit v bezeichnet; der Index b bezieht die Werte auf das Bürettenvolumen wie T_b, p_b und v_b, der Index e auf die der Ente, r auf die Verbindungsröhren, die von den Hähnen H_5, H_7 und der Manometerspitze Sp begrenzt werden, der Index v bezieht sie auf das Volumen von den Hähnen H_5 zu H_2 bis zur Bürette. Zahlen als Index bezeichnen die Nummern der Messung, z. B. p_{b_1} = Bürettendruck der 1. Messung, p_{b_2} = der der 2.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Bezeichnungen.

[1]) Barometer angefertigt nach Stählers Handb. II, S. 30 (auf $^1/_{10}$ mm genau).

Benennung der einzelnen Volumenabschnitte	Index	Absolute Temp. $= T$	Druck in mm $= p$	Volumen $= v$
Entenvolumen (heizbare)	e	T_e	p_e	v_e
Bürettenvolumen	b	T_b	p_b	v_b
Volumen der Verbindungsröhren von Bürette zur Ente von Hahn H_7 bis H_6 minus v_e	r'	$T_{r'}$	$p_{r'}$	$v_{r'}$
Volumen der Verbindungsröhren von Hahn H_5 zu H_2 und Bürette. . .	v	T_v	p_v	v_v
Volumen der Röhren von Hahn H_7 zu H_5 bis Manometerspitze Sp minus v_e	r	T_r	p_r	v_r

Es sei nun die aus der Bürette herausgelassene Gasmenge a, die von der Ente aufgenommene b, die von der Röhre aufgenommene c, dann ist

$$a = b + c. \tag{a}$$

Bezogen auf 0° und 760 mm ist alsdann:

$$v_{b_0} = \frac{v_b \cdot p_b}{p_0 T_b} \cdot 273, \qquad v_{e_0} = \frac{v_e \cdot p_e}{p_0 T_e} \cdot 273, \qquad v_{r_0} = \frac{v_r \cdot p_e}{p_0 T_r} \cdot 273,$$

also:

$$\frac{v_b \cdot p_b}{p_e} = \frac{v_e \cdot T_b}{T_e} + \frac{v_r \cdot T_b}{T_r}. \tag{b}$$

Wird diese Messung (b) bei Temperaturen $T_b \sim T_e \sim T_r$ ausgeführt, so ist v_e mit grosser Genauigkeit bekannt, wenn v_r, wie dies bei den vorhergehenden blinden Versuchen geschah, durch Messungen ermittelt ist.

Ändert sich nun T_e und T_r bei gleichbleibender Gasmenge, so erfolgt die Berechnung von v_e, des heizbaren Entenvolumens durch folgende Gleichung mit 2 Unbekannten:

$$\frac{v_b \cdot p_b}{p_{e_1}} = \frac{v_e \cdot (1 + at_1) \cdot T_b}{T_{e_1}} + \frac{v_r \cdot T_b}{T_{r_1}}, \tag{c}$$

$$\frac{v_b \cdot p_b}{p_{e_2}} = \frac{v_e \cdot (1 + at_2) \cdot T_b}{T_{e_2}} + \frac{v_r \cdot T_b}{T_{r_2}}, \tag{d}$$

a = kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases[1]).

Stimmen die beiden Gesamtvolumen $(v_e + v_r)$ der Messungen aus (b), (c) und (d) nicht überein, so wird das Gesamtvolumen aus (b) als richtig angenommen und nach dem Verhältnis, wie es sich aus (a) und (d) ergibt, auf das Entenvolumen v_e und Röhrenvolumen v_r verteilt; dieses ändert sich bei steigender Temperatur und wird wie unter „Bestimmung des heizbaren Entenvolumens" angegeben, bestimmt. Die Resultate werden in einer Kurve aufgetragen und die Werte für v_e und v_r bei den verschiedenen Temperaturen für die folgenden Berechnungen ermittelt.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Messergebnisse mit Stickstoff eingetragen; aus ihnen ergibt sich die Vergrösserung des heizbaren Entenvolumens, hervorgerufen durch die stärkere Erwärmung der benachbarten Röhrenteile. Die Werte sind auf t_0 reduziert.

[1]) Chemikerkalender 1923, II, S. 105.

1. Messung t^0	v_e	v_r	Gesamt-volumen cm³
71	20·09	10·22	30·31
157	20·16	10·12	30·28
250	20·20	10·11	30·31
350	20·30	10·00	30·30
420	20·34	9·97	30·31

b) Berechnung der Wasserstoffabsorption bei konstanter Temperatur und verschiedenen Drucken.

Sei v_x der freie Wasserstoff in v_e und v_r, so ist der absorbierte Wasserstoff $= a = (v_b - v_x)$, v_x errechnet sich wie folgt:

$$v_x = \frac{v_x \cdot 760}{p_1} = \frac{v_e \cdot (1 + at) \cdot 273}{T_e} + \frac{v_r \cdot 273}{T_r}.$$

Ist v_b gleich dem Volumen des aus der Bürette eingelassenen Wasserstoffs bei 760 mm und 0°, so ergibt sich dieses aus der Gleichung:

$$v_b = \left(\frac{v_{b_1} \cdot 273 \cdot p_{b_1}}{760 \cdot T_{b_1}} - \frac{v_{b_2} \cdot 273 \cdot p_{b_2}}{760 \cdot T_{b_2}}\right) + \left(\frac{v_v \cdot 273 \cdot p_{b_1}}{760 \cdot T_{v_2}} - \frac{v_v \cdot 273 \cdot p_{b_2}}{760 \cdot T_{v_2}}\right),$$

wobei v_{b_1} das abgelesene Bürettenvolumen vor dem Einfüllen und v_{b_2} dasselbe nach dem Einfüllen bedeutet.

c) Berechnung der Wasserstoffabsorption bei konstantem Druck und verschiedenen Temperaturen.

Hier ergibt sich der absorbierte Wasserstoff ($= a$) aus der Differenz des freien Wasserstoffs bei den einzelnen Messungen gemäss folgender Gleichung:

$$a = \frac{v_e \cdot (1 + at)_1 \cdot 273 \cdot p_1}{760 \cdot T_{e_1}} + \frac{v'_r \cdot 273 \cdot p_1}{760 \cdot T'_{r_1}} + \frac{v_b \cdot 273 \cdot p_1}{760 \cdot T_{b_1}}$$

$$= \frac{v_e \cdot (1 + at)_2 \cdot 273 \cdot p_2}{760 \cdot T_{e_2}} + \frac{v'_r \cdot 273 \cdot p_2}{760 \cdot T'_{r_2}} + \frac{v_b \cdot 273 \cdot p_2}{760 \cdot T_{b_2}}.$$

Auf diese Weise sind die Versuchsergebnisse der Fig. 1 und 4 sowie der Tabelle 6 ermittelt. Die Bestimmungen wurden an Nickelpulver ausgeführt, das durch 24 stündige Reduktion bei 500° erhalten war und noch katalytische Eigenschaften zeigte (vgl. Tabelle 6). Nur solches Nickelpulver liefert genügend konstante Werte, aus denen sich die Beziehungen zwischen Wasserstoffaufnahme, Druck und Temperatur ermitteln lassen. Bei tieferer Temperatur erhaltene Nickelpulver sind wegen ihres auch nach langdauernder Reduktion noch immer merklichen Sauerstoffgehaltes instabil und erleiden während der Bestimmungen Veränderungen durch geringfügige Nachreduktion und Wasserbildung, so dass sich exakte und vor allen Dingen reproduzierbare Messungen nicht ausführen lassen.

Die Folgerungen aus den Ergebnissen der obigen Messungen sind schon in den Ausführungen auf S. 196 und 211 gezogen: Es ergibt

sich, dass ein mit der Temperatur wachsender Teil des Wasserstoffs, der in bei 500° durch Reduktion gewonnenen Nickelpulver enthalten ist, dem Quadratwurzelgesetz folgt (Fig. 1), und dass im Gegensatz zu den Beobachtungen von Sieverts bei stark gesinterten Nickelpulvern hier bei gleichem Druck die Wasserstoffaufnahme bei steigender Temperatur abnimmt (Fig. 4).

Tabelle 6. Wasserstoffabsorption von Nickelpulver aus Nickelkarbonat 145 (pro 10 g *Ni*).

Temperatur (C°)	Druck in mm	$\sqrt{\text{Druck}}$	Abpumpbarer H_2 in cm³
	Isotherme Messungen		
398	18·9	4·4	0·33
398	426	20·6	1·34
398	679	27·5	1·78
302	12·9	3·6	0·52
302	47·9	6·9	0·81
302	141·1	11·9	1·28
302	262·3	16·2	1·66
302	471·7	21·7	2·18
302	745·9	27·3	2·68
197	1·6	1·3	0·95
197	18·6	4·3	1·62
197	88·4	9·4	2·08
197	150·3	12·3	2·24
197	215	15·8	2·51
197	397	19·9	2·84
197	595	24·8	3·20
197	731	27·0	3·39
94	120	11·2	—
94	211	14·5	3·51
94	291	17·1	3·60
94	398	19·5	3·66
94	576	24·0	3·74
94	746	27·3	3·80
	Isobare Messungen		
400	760	—	1·78
298	760	—	2·76
222	760	—	3·33
164	760	—	3·56
97	760	—	3·73
21	760	—	3·93
298	760	—	2·70
153	760	—	3·82
20	760	—	4·03

Daraus ergibt sich, dass bei fein verteiltem Nickel die Wasserstoffaufnahme ein exothermer Prozess ist. In der Tat hat ja auch

Foresti als Lösungswärme des Wasserstoffs im fein verteilten Nickel bei gewöhnlicher Temperatur + 11·4 Cal. gefunden[1]), während sich aus den Sievertsschen Werten für die Wasserstoffaufnahme in gesintertem Nickelpulver[2]), die mit steigender Temperatur zunehmen, nach der van 't Hoffschen Gleichung

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{U}{RT^2} = \frac{RT - Q}{RT^2}$$

unter Berücksichtigung, dass hier

$$K_c = \frac{c^2 H}{c_{H_2}} = \frac{c^2 HRT}{p} \quad \text{und} \quad Q = -\frac{2R}{0{\cdot}443} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 \cdot T_1} \cdot \log \frac{c_2}{c_1}$$

ist, die Lösungswärme bei 212° bis 314° zu — 3·5 Cal. berechnet.

c) Beziehungen zwischen Oberflächengrösse und Wasserstoffaufnahme.

Wenn Wasserstoff von Metallen aufgenommen wird, so beginnt die Aufnahme zunächst naturgemäss an der Oberfläche. Wie bei jedem chemischem Angriff auf einen festen Körper ist die Wirkung, also hier die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs, bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen proportional der Grösse der Oberfläche des festen Körpers. Für fein verteiltes Nickel wird dies weiter unten nachgewiesen. Von der Oberfläche aus dringt der Wasserstoff nun nach Massgabe der Grösse der Diffusionsgeschwindigkeit allmählich ins Innere ein, bis er bei genügend grosser Diffusion gleichmässig das Innere des Metallteilchens erfüllt. Wenn hierbei die Oberflächenentwicklung gering ist im Verhältnis zum Gewicht des Teilchens oder die Löslichkeit gross im Verhältnis zur Adsorption, so ist die Wasserstoffaufnahme praktisch nicht mehr eine Funktion der Oberfläche, sondern des Volumens, bzw. des Gewichts des betreffenden Metallstücks. Das ist durchweg bei den Versuchen von Sieverts der Fall, der Messungen an kompakten Metallstücken und gesinterten Metallpulvern ausführte[3]) und zu dem Resultat kommt, dass in diesem Fall die von der Gewichtseinheit des Metalls absorbierte Wasserstoffmenge zwischen 400 und 1650° nur von Gas-

---

[1]) Gazetta Chimica Italiana **53**, 487.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 606.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 129; **77**, 591; **68**, 115; **74**, 277; **88**, 103, 451; Ber. **43**, 893; **42**, 338; **44**, 2394; **45**, 221; Zeitschr. f. anorg. Chemie **92**, 329; **131**, 65; Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 707.

druck und Temperatur abhängig ist, unabhängig dagegen von der Grösse der Metalloberfläche[1]).

Zwischen dem Anfangsstadium der reinen Adsorption, das namentlich bei tiefer Temperatur, bzw. mangelnder oder sehr geringer Diffusion einen Dauerzustand bilden kann, und der homogenen Lösung, wie sie sich bei grosser Diffusion und geringer Oberflächenentwicklung namentlich bei höherer Temperatur einstellt, sind zahlreiche Zwischenstufen möglich, von denen McBain eine Anzahl beschrieben hat[2]).

In der Tabelle 7 ist nun die Menge Wasserstoff angegeben, die bei etwa 20° und 760 mm Druck von einem Nickelpulver aufgenommen wurde, das aus einem Nickelkarbonat durch völlige Reduktion bei einer bestimmten Temperatur und in einer bestimmten Zeit und Abkühlen auf etwa 20° erhalten worden war. Hierbei zeigt sich folgendes:

Die Menge Wasserstoff, die von reinsten Nickelpulvern aufgenommen wurde, die durch Reduktion von Nickelkarbonat erhalten worden waren, das aus Dimethylglyoximnickel durch Lösen in reinster Salpetersäure

Tabelle 7. Menge des bei etwa 20° und 760 mm Druck von Nickelpulver aufgenommenen Wasserstoffs.

Ordnungszahl	Versuch	Ausgangsmaterial	Reduktions-		Nickelmenge in g	Gefundener Wasserstoff		
			Temperatur in Grad	Zeit in Std.		cm^3 H_2 pro cm^3 *Ni*	mg H_2 pro g *Ni*	Millimol H_2 pro Gramm-Atom *Ni*
1	54	Reinstes Nickelkarbonat Nr. 113 aus Dimethylglyoximnickel	200	318	7·56	10·4	0·104	6·1
2	52	Reinstes Nickelkarbonat Nr. 113 aus Dimethylglyoximnickel	300	280	7·56	15·1	0·151	8·8
3	56	Reinstes Nickelkarbonat Nr. 116 aus Dimethylglyoximnickel	300	118	37·23	21·9	0·219	12·8
4	58	Reinstes Nickelkarbonat Nr. 119 aus Dimethylglyoximnickel	350	122	15·00	21·5	0·215	12·6
5	55	Nickelkarbonat, techn., Nr. 84	300–310	380	68·06	101·2	1·012	59·4
6	29	„ „ „ 85	300–320	144	1·092	101·0	1·01	59·3
7	44	„ „ „ 85	480–500	91	1·992	24·0	0·24	14·1
8	45	„ „ „ 85	480–500	192	2·065	30·0	0·30	17·6
9	61	„ „ „ 134	300–320	560	17·40	121·8	1·215	71·3
10	62	„ „ „ 134	470–500	248	15·64	56·0	0·563	33·0

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 612, 691; **88**, 462. Sieverts hat mehrfach darauf hingewiesen (z. B. Ber. **45**, 228), dass bei fein verteilten Metallen und tiefen Temperaturen wahrscheinlich Adsorption eintritt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 471.

und Fällen mit reinstem Ammonkarbonat dargestellt worden waren, war relativ gering. Sehr viel grösser sind die Wasserstoffmengen, die aus den Nickelpulvern 5, 6 und 9 aufgenommen wurden, die aus technischen Karbonaten hergestellt waren. (Man vergleiche die Zahlen unter 2, 3, 4 mit denen unter 5, 6, 9.)

Ferner sieht man, dass die Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300 auf 500° durchweg zur Folge hat, dass die Wasserstoffaufnahme zurückgeht (vgl. Nr. 6 bis 8, 9 bis 10). Da mit dieser Steigerung der Reduktionstemperatur eine Verkleinerung der Oberfläche verbunden ist (siehe Tabelle 8, Nr. 3 und 3a), so sieht man den engen Zusammenhang von Wasserstoffabsorption und Oberflächengrösse hervortreten.

Die bisher gegebenen Zahlen gestatten nun, den Zusammenhang zwischen Wasserstoffabsorption und Oberflächengrösse quantitativ zu verfolgen. Sei P die Menge des in Milligramm pro Gramm Nickel aufgenommenen Wasserstoffs und O die relative Oberfläche, wie sie durch den Salzsäureangriff bestimmt worden ist, so sollte das Verhältnis $P:O$ für die gleiche Nickelsorte konstant sein, wenn, was ja zu erwarten ist, Wasserstoffaufnahme im wesentlichen an der Oberfläche erfolgt. Das ist nun in der Tat der Fall. In der folgenden Tabelle 8 sind diese Beziehungen zwischen Wasserstoffaufnahme und Oberflächenentwicklung, wie sie sich aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen darstellen, zusammengestellt. Die letzte Kolonne enthält die Zahlen für das Verhältnis $P:O$, multipliziert mit 10^6; man sieht, dass dieses Verhältnis für das Nickel aus Nickelkarbonat 134 (Kolonne 1, Nr. 3 und 3a) in der Tat praktisch konstant ist, während die beiden anderen Nickelpulver Nr. 4 und 5, entsprechend ihrer anderen Darstellungsart und ihrem anderen Ausgangsmaterial, etwas andere Verhältniszahlen zeigen, die aber von derselben Grössenordnung sind. Man darf aus diesen Zahlen also den Schluss ziehen, dass der vom katalytischen Nickel bei etwa 20° und 760 mm Druck aufgenommene Wasserstoff sich zum weitaus grössten Teil an oder in der Oberfäche befindet, und dass die Wasserstoffaufnahme bei dem gleichen Nickelpulver proportional der Oberflächengrösse erfolgt.

Diese Folgerung steht scheinbar in Widerspruch zu den Ausführungen in dem Kapitel Ib, wonach bei der Aufnahme des Wasserstoffs durch das Metall unter den Versuchsbedingungen in weitgehendem Masse Ionisation erfolgt. Denn wir sind gewohnt anzunehmen, dass Gase im wesentlichen ohne Veränderung adsorbiert

Tabelle 8. Beziehungen zwischen Wasserstoffaufnahme und Oberflächenentwicklung.

Nr.	Ausgangsmaterial	Reduktionstemperatur in Grad	Wasserstoffgehalt in mg pro g Ni $= P$	Relative Oberfläche bestimmt durch HCl Angriff $= O$ in $cm^2 \cdot 10^4$ pro g Ni	$\frac{P}{O} \cdot 10^6$
1	Nickelmagnesium mit Wasser zersetzt und von MgO befreit . .	—	—	22·0	—
2	Nickelkarbonat, techn., Nr. 143 .	300	—	17·0—15·3	—
3	„ „ „ 134 .	300	1·215	14·0	8·7
3 a	„ „ „ 134 .	500	0·563	6·1	9·1
4	Reinstes $NiCO_3$ aus Dimethylglyoximnickel Nr. 117	300	0·132	2·8	14·0
5	Reinstes $NiCO_3$ aus Dimethylglyoximnickel Nr. 119	350	0·215	1·95	6·0

werden. Allein ein Blick auf die Fig. 1 zeigt, dass diese Auffassung hier nicht zutreffen kann, da der abpumpbare Wasserstoff fast völlig dem Quadratwurzelgesetz folgt. Wie die Fig. 1 und Tabelle 5 zeigen, nimmt die Menge des nicht abpumpbaren Wasserstoffs mit fallender Temperatur stark zu[1]). Daraus kann man nur den Schluss ziehen, dass bei mässigen Temperaturen ein erheblicher Teil des Wasserstoffs sich in festerer Bindung befindet[2]). Der Wasserstoff wird offenbar bei niedrigen Temperaturen durch die Bildung lockerer Verbindungen in der Nähe der Oberfläche festgehalten. In diesen Verbindungen scheint der Wasserstoff als negatives Ion zu fungieren[3]).

d) Beziehungen zwischen Wasserstoffaufnahme, Oberflächengrösse und Reaktivität.

Nicht nur zwischen Oberflächengrösse und Wasserstoffaufnahme, auch zwischen Oberflächengrösse und Reaktivität besteht eine sehr weitgehende Proportionalität. Sei R die Reaktivität, z. B. gemessen durch die reziproke Halbwertzeit (siehe unten), so gilt für ein und

[1]) Dies entspricht den Beobachtungen von Gauger und Taylor (Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 924). Dagegen entspricht der sonstige Verlauf der Kurven nicht meinen Beobachtungen. Gauger und Taylor haben ihre Versuche mit einem stark oxydhaltigen Nickel ausgeführt, was vielleicht die Differenz erklärt.

[2]) Vgl. Schlenck, Nickelwasserstoff. Ber. **56**, 2230.

[3]) Vgl. die Formulierungsmöglichkeiten S. 199.

dasselbe fein verteilte Nickelpulver annähernd $R = pO = qH_2$, wo O die Oberfläche, H_2 die aufgenommene Menge Wasserstoff und p und q Proportionalitätsfaktoren sind. In dem Kapitel II c ist gezeigt worden, dass $pO = qH_2$ ist. Es ist hier noch nachzuweisen, dass $R = pO$ ist.

Dies geht aus den Messungen hervor, die in Tabelle 9 enthalten sind, und die die Beziehungen zwischen Oberflächengrösse und Halbwertzeit zeigen. Die Reaktivität der Nickelpulver wurde durch die Halbwertzeit bestimmt, die die Reduktion von 5 g Zimtsäureäthylester in 100 cm^3 absolutem Alkohol mit 1 g Nickelpulver in einer Schüttelente in einer Wasserstoffatmosphäre benötigte.

In Kolonne 3 der Tabelle 9 sind die Oberflächengrössen angegeben, und zwar bedeuten mehrere Zahlen die Oberfläche von Nickelpulvern aus dem gleichen Nickelkarbonat, aber verschiedener Darstellung, während in Kolonne 4 die zugehörigen Halbwertzeiten stehen.

Man sieht nun zunächst, dass bei dem Nickelpulver aus Nickelkarbonat 134, das einmal durch Reduktion bei 300°, das andere Mal bei 500° erhalten wurde und für das schon die Beziehung $pO = qH_2$ nachgewiesen wurde, auch die Beziehung

$$R = pO, \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{p} = \frac{O}{R}$$

gilt, denn das bei 500° erhaltene Nickelpulver hat die kleinere Oberfläche und geringere Reaktivität (Halbwertzeit im Mittel 20 Minuten 14 Sekunden gegenüber 3 Minuten 56·5 Sekunden). Es ist nun

$$\frac{1}{p_{300^\circ}} = 3{\cdot}82 \cdot 10^7; \quad \frac{1}{p_{500^\circ}} = 7{\cdot}4 \cdot 10^7.$$

Die Grössenordnung beider Zahlen ist also dieselbe, wenn auch erhebliche Abweichungen existieren. Da aber sowohl die Bestimmungen von R wie die von O mit sehr erheblichen Fehlerquellen behaftet sind — es ist z. B. fast unmöglich, aus dem gleichen Nickelkarbonat Katalysatoren von konstanter Aktivität zu erhalten (vgl. Tabelle 9, Nr. 141 e), so muss man die Übereinstimmung als ausreichend betrachten.

Nickelkarbonate verschiedener Herkunft und Reinheit zeigen verschiedene Proportionalitätsfaktoren; man sieht also, dass auch noch andere Einflüsse sich geltend machen. So hat z. B. das Nickelpulver 143 eine relativ grosse Oberflächenentwicklung, aber eine mässige Reaktivität. Der Grund wird wohl darin zu suchen sein, dass das Aus-

Tabelle 9. **Beziehungen zwischen Oberfläche, Reaktivität und Wasserstoffaufnahme von Nickelpulvern verschiedener Herstellungsart.**

Ni-Karbonat Nr.	Reduktions-temp. in Grad	Oberfläche ($cm^2 \cdot 10^4$)	Halbwertszeiten (Reaktivität)	Absorption von H_2 (pro cm^3 *Ni*)	Bermerkungen
aus *MgNi*	—	22	—	—	Durch Einwirkung von H_2O auf *MgNi*-Legierung erhalten
143	300	17·0 15·3	53′ 33″ 92′	—	Stark *Mn*-haltig, Vorfällung von *Ni*-Karbonat 144
134	300	14·0	3′ 43″ 4′ 10″	122	Technisches *Ni*-Karbonat
134	500	6·1	18′ 22′ 28″	56	„ „
141	300	3·1 2·8	77′ 210′	—	Merck rein *Ni*-Karbonat
141 d	300	2·95 2·7	154′	—	141 + 0·05% *Pb*
117	300	2·8	—	9—13·2	Technisches *Ni*-Karbonat
144	300	2·7	82′	—	Mit $NH_3 + CO_2$ gefällt
138 a	300	2·6 2·1 2·4	150′ 210′	—	144 mit 0·2% *Pb*
138 b	300	2·2 1·9 1·85	544′ 960′ 1110′	—	144 mit 1·6% *Pb*
141 e	300	1·45 1·3	720′ 1500′	—	*Ni*-Karbonat mit 4% Alkali
141 f	300	1·3	120′ 145′	—	141 e viermal gekocht und gewaschen. Alkalifrei
150	300	1·95	1860′	15—22	Reinstes *Ni*-Karbonat aus Dimethylglyoximnickel

gangsmaterial stark verunreinigt war. Interessant ist, dass das Nickelpulver 142, welches aus reinstem Dimethylglyoximnickel durch Überführen in das Karbonat durch Lösen in reinster Salpetersäure, Fällen mit reinstem Ammonkarbonat und Reduktion erhalten worden war, eine so ausserordentlich kleine Oberfläche und eine sehr geringe Reaktivität zeigt, ein Beweis, von welcher Bedeutung Zusätze auf die Entwicklung der Oberfläche und die Vergrösserung der Reaktivität sind. Aus den Versuchen 138a und 138b ergibt sich die schädigende Wirkung von Bleizusätzen.

Ganz ähnliche Verhältnisse dürften auch bei den anderen fein verteilten Metallen vorliegen, die als Hydrierungskatalysatoren wirken.

Neben der Löslichkeit des Wasserstoffes in dem fein verteilten Metall spielt natürlich auch die Löslichkeit der andern Reationsteilnehmer eine grosse Rolle. So wird z. B. die Äthylenhydrierung mit Kupfer zweifellos dadurch begünstigt, dass das gebildete Äthan in Kupfer

erheblich schlechter löslich ist als Äthylen[1]). Dadurch wird das Äthan leichter vom Katalysator entfernt und der Katalysator für eine neue Aufnahme von Wasserstoff und Äthylen frei.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit ist versucht worden, den Prozess der katalytischen Hydrierung aufzuklären.

Es wurde der Prozess von zwei Seiten betrachtet: 1. in bezug auf die den Wasserstoffkatalysatoren zugrunde liegenden Elemente und 2. in bezug auf die Form dieser Katalysatoren.

Im ersten Abschnitt wurden die Gruppeneigenschaften der Wasserstoffkatalysatoren untersucht und gezeigt:

1. dass die Wasserstoffkatalysatoren dadurch charakterisiert sind, dass die zugehörigen Elemente einen kleinen Ionenradius und eine hohe Elektronenzahl in der Aussenhülle aufweisen, dass sie ferner Wasserstoff aufnehmen und diesen hierbei in eine aktive, dissoziierte Form überführen (Kapitel Ia);

2. dass bei der Wasserstoffaufnahme Ionisation erfolgt, dass die Ionisation unter gemässigten Bedingungen nur dann eintritt, wenn von den Ionen der nach 1 charakterisierten Elemente Ladung und Radius der Ionen, bzw. ihrer Wirkungssphäre, bestimmte Grössen haben, dass Ionenradius, Ionisation, Wasserstoffaufnahme und katalytische Wirkung miteinander in enger Beziehung stehen (Kapitel Ib);

3. dass die katalytische Hydrierung von Kohlenstoffbindungen eine Ionenreaktion ist (Kapitel Ic) und

4. dass unter gemässigten Reaktionsbedingungen die katalytischen Elemente als solche vorhanden sein müssen, um die katalytische Wirkung auszuüben (Kapitel Id).

Der Einfluss der Form der Katalysatoren auf Wasserstoffaufnahme und Reaktivität wurde beim Nickel studiert und im zweiten Abschnitt

5. eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenentwicklung von Katalysatoren angegeben (Kapitel IIa),

6. Methoden beschrieben, um den vom Katalysator aufgenommenen Wasserstoff zu bestimmen und gezeigt, dass bei fein verteiltem Nickel der aufpumpbare Wasserstoff dem Quadratwurzelgesetz gehorcht und sein Anteil an dem insgesamt aufgenommenen Wasserstoff mit steigender Temperatur zunimmt (Kapitel IIb),

---

[1]) Pease, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1196.

7. gezeigt, dass die Wasserstoffaufnahme bei dem gleichen fein verteilten Nickelpulver bei gleicher Temperatur und Druck proportional der Oberflächengrösse ist, dass aber auch noch andere Faktoren, wie Beimengungen, die Wasserstoffaufnahme beeinflussen, dass der aufgenommene Wasserstoff sich bei niedrigerer Temperatur an oder in der Oberfläche befindet und dort zum grossen Teil in Form von lockeren Verbindungen vorhanden ist (Kapitel II c),

8. gezeigt, dass die Reaktivität proportional der Oberflächengrösse und Wasserstoffaufnahme ist, dass aber auch hier noch andere Faktoren wie Zusätze, die Löslichkeit der anderen Reaktionsteilnehmer in der Metallphase, eine Rolle spielen (Kapitel II d).

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde 1922—1923 im Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik fertig gestellt.

Übt Radiumstrahlung einen Einfluss auf das Potential der Wasserstoffelektrode aus?

Von

M. Centnerszwer und M. Straumanis.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 9. 25.)

1. Dissoziation des Wasserstoffs.

Es wurden folgende Ansichten über den Mechanismus der Stromerzeugung in der Wasserstoffelektrode ausgesprochen[1]. Es ist bekannt, dass der molekulare Wasserstoff an und für sich unwirksam ist. Alle seine aktiven Eigenschaften werden dem atomaren Wasserstoff zugeschrieben: so z. B. seine Reduktionsfähigkeit, wie auch seine elektromotorische Wirksamkeit und Stellung in der Spannungsreihe. Was seine elektromotorische Wirksamkeit anbetrifft, so wird angenommen, dass diese durch die ausserordentlich geringe Dissoziation des Wasserstoffs in die Atome hervorgerufen wird. Nur dieser atomare Wasserstoff besitzt die Möglichkeit, sich im Platin der Elektrode zu lösen, und wie es scheint, sprechen viele Umstände zugunsten dieser Annahme. So betätigt sich der Wasserstoff elektromotorisch nur in solchen Metallen, die ihn aufzulösen vermögen, mit ihm eine Legierung bilden, ja in denen er einen metallähnlichen Zustand annimmt.

In Platin oder Palladium aufgelöster Wasserstoff besitzt eine bestimmte Lösungstension gegen eine Säure, während Wasserstoff, welcher von der Kohle reichlich absorbiert wird, in diesem Zustand nichts ähnliches zeigt. Es befindet sich somit der Wasserstoff in den genannten Metallen und in der Kohle in zwei verschiedenen Modifikationen: in der ersten in Form von Atomen, in der zweiten in Form von Molekülen. Zugunsten dieser Annahme spricht auch der Umstand, dass der aus Platin oder Palladium austretende Wasserstoff besonders aktive, reduzierende Eigenschaften besitzt. Er ist, wenn auch in geringem Masse, ionisiert. Es wurden zuletzt Meinungen ausgesprochen, dass der Abstand zwischen den Atomen im Platingitter geringer sei

[1] F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 4. Aufl., 1923, S. 189.

als der Durchmesser der Wasserstoffmoleküle und demnach der Zugang ins Innere des Metalls nur dem Proton oder vielleicht dem Atom möglich sei.

Schreibt man dem atomaren Wasserstoff die elektromotorische Wirksamkeit zu, so würde sich die Stromerzeugung in der Wasserstoffelektrode nach Foerster[1]), wie unten geschildert, abspielen.

Der atomare Wasserstoff befindet sich in einer Wasserstoffatmosphäre im Gleichgewicht mit dem molekularen:

$$H_2 \rightleftarrows 2\,H, \tag{1}$$

wobei das Gleichgewicht fast ganz nach links verschoben ist.

Der atomare Wasserstoff löst sich im Platin solange auf, bis sein Partialdruck im Metall dem in der Wasserstoffatmosphäre gleich wird. Der gelöste Wasserstoff besitzt nun einen Lösungsdruck gegen die Säurewasserstoffionen (Bestreben in die Flüssigkeit überzugehen), der sich als ein Potential der Elektrode äussert:

$$2\,H \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + 2\,\ominus. \tag{2}$$

Dieser Vorgang kann schon an der Aussenfläche der Elektrode ablaufen, die sich dabei negativ ladet.

Bezeichnet man mit P den Lösungsdruck des atomaren Wasserstoffs und mit p den osmotischen Druck der $H^{\cdot}$ der Flüssigkeit, so ergibt sich die elektrische Arbeit unter Berücksichtigung von (2):

$$\varepsilon \cdot 2\,F = -RT \ln \frac{P^2}{p^2},$$

$$\varepsilon = -\frac{RT}{2\,F} \ln \frac{P^2}{p^2}. \tag{3}$$

Der Lösungsdruck des atomaren Wasserstoffs ist der Konzentration (C) desselben in der Platinelektrode proportional $P = k_1 \cdot C$.

C ist aber seinerseits nach dem Gesetz von Henry von der Konzentration c des atomaren Wasserstoffs in der Wasserstoffatmosphäre abhängig. Da die elektromotorische Wirksamkeit der Elektrode laut Voraussetzung nur von dem atomaren Wasserstoff hervorgerufen wird, so ist auch nur dessen Konzentration von Bedeutung.

$$C = k_2 c \quad \text{oder} \quad P = k_1 k_2 c = kc.$$

In (3) eingesetzt erhalten wir für

$$\varepsilon = -\frac{RT}{2\,F} \ln \frac{k^2 c^2}{p^2}. \tag{4}$$

[1]) Loc. cit.

In diesem Ausdruck sind alle Grössen ausser c konstant, wenn man sich nur mit einer Variation von c beschäftigen will, ohne den Druck oder die Temperatur oder die Konzentration der Säure zu ändern.

Um mit der Formel (4) rechnerisch etwas anzufangen, bedarf man der Kenntnis des Dissoziationsgrades des Wasserstoffs in die Atome bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck. Wir bemühten uns, wenn auch in grober Annäherung, diesen Wert abzuschätzen.

Wie bekannt, befasste sich Isnardi[1]) nach den experimentellen Daten von Langmuir[2]) mit der Berechnung der Dissoziationsgrade des Wasserstoffs bei hohen Temperaturen und niedrigen Drucken. Es gelang ihm mit einem Fehler von 10% diese Grössen zwischen 2·5 und 20 cm Druck zu bestimmen. Wir benutzten dieselbe, von ihm mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes abgeleitete Formel

$$\log\left(\frac{1}{\alpha^2} - 1\right) = \frac{U}{4{\cdot}571\,T} - \log T + \log P - 2{\cdot}583 \qquad (5)$$

für unsere Abschätzung. α bedeutet den Dissoziationsgrad. Setzt man in diese Formel statt

$$U = 89000 \quad H_2 \rightarrow 2H - 89000 \text{ cal.}$$
$$T = 293 \quad 273^\circ + 20^\circ = 293^\circ$$
$$P = 76 \quad 76 \text{ cm Druck}$$

so erhält man für den Dissoziationsgrad den unwahrscheinlichen Wert

$$\alpha \cong 2{\cdot}3 \cdot 10^{-32}.$$

Einen ähnlichen Wert erhält man unter Zugrundelegung der verbesserten Formel von Isnardi[3]), wo statt U der Wert 95000 und statt 2·583 — 2·95 genommen wird. α ergibt sich dann zu $2{\cdot}01 \cdot 10^{-34}$.

Betrachtet man die erste Zahl, so bedeutet $\alpha = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-32}$, dass auf 10^{32} Moleküle Wasserstoff 2·3 Atome kommen, oder, da in einem Mol $6{\cdot}8 \cdot 10^{23}$ Moleküle sind, ungefähr 2 Atome auf $\frac{10^{32} \cdot 22{\cdot}4 \cdot 2}{6{\cdot}8 \cdot 10^{23} \cdot 2{\cdot}2} \cong 3 \cdot 10^9$ Liter Wasserstoffgas kommen (eine recht unwahrscheinliche Zahl!).

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 405 (1915).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 498 (1914).

[3]) Zur Kontrolle berechneten wir nebenbei einige Werte nach der Formel (5) unter Zugrundelegung der Langmuirschen Daten und erhielten von Isnardi etwas abweichende Resultate, so bei $T = 2100^\circ$ und bei

$P =$	2·5	5	10	20 cm
erhielten wir für α:	0·0133	0·0093	0·00655	0·00464
Isnardi:	0·0149	0·0104	0·00718	0·00504

Nimmt man das Volumen der Wasserstoffelektrode als 100 cm^3 fassend an, so findet man, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein H-Atom sich im Gefäss befindet $w = \frac{2 \cdot 100}{3{\cdot}3 \cdot 10^9 \cdot 1000} \simeq 0{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$ gross ist, was den Tatsachen des Verhaltens der Wasserstoffelektrode widerspricht.

Zu ähnlichen Resultaten gelangt man, wenn man die von Isnardi angegebene Formel nach Nernst zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_p zwischen molekularem und atomarem Wasserstoff benutzt:

$$\log K_p = -\frac{Q_0}{4{\cdot}571\, T} + \frac{1}{4{\cdot}571} \int\limits_0^T \frac{dT}{T^2} \int\limits_0^T (2\, C_H - C_{H_2})\, dT + 2\, i_H - i_{H_2},$$

wo Q_0 die Reaktionswärme bei konstantem Druck ($Q_0 = U + RT$), C_H spez. Wärme der H-Atome bei konstantem Druck, C_{H_2} spez. Wärme der H_2-Moleküle bei konstantem Druck, i_H die chemische Konstante der H-Atome, i_{H_2} die chemische Konstante der H_2-Moleküle bedeuten.

Das Integral im obigen Ausdruck ist schon von anderen ausgewertet worden, so dass die endliche Formel für K_p, auf das Gleichgewicht des Wasserstoffs angewendet, lautet:

$$\log K_p = -\frac{Q_0}{4{\cdot}571\, T} + 1{\cdot}627 \log T - 0{\cdot}0000497\, T - \frac{58{\cdot}6}{T} + 0{\cdot}31.$$

Man erhält dann für $K_p = 78{\cdot}10^{-69}$ und für den Dissoziationsgrad annähernd: $\alpha = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-34}$.

Dieses Resultat ist dem oben angeführten ähnlich. Deshalb gilt auch für diese Formel das oben Gesagte.

Es scheint jedoch möglich zu sein, den Unterschied zwischen einer Spannung ε und einer Spannung ε_1 mit Hilfe der Formel (4) zu bestimmen, wenn durch eine Änderung der Konzentration des atomaren Wasserstoffs c das Potential der Wasserstoffelektrode ε verändert wird bis es den Wert ε_1 erreicht. Es sei, diese Änderung wäre durch das Produkt nc^2 ausgedrückt.

Dann erhält man für die Spannungsdifferenz:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{k^2 n c^2}{p^2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{k^2 c^2}{p^2}\,.$$

$$\varepsilon_1 - \varepsilon = -\frac{RT}{2F} \ln n.$$

$$\varepsilon_1 - \varepsilon = \frac{8{\cdot}324\ (273 + 18)}{2{\cdot}96500 \cdot 0{\cdot}4343} \log n = -\frac{0{\cdot}057732}{2} \log n.$$

$$\varepsilon_1 - \varepsilon = -0{\cdot}028 \log n. \qquad (6)$$

Wird die Konzentration des atomaren Wasserstoffs z. B. zweimal vergrössert, so wird das Potential der Wasserstoffelektrode um 0·028 log 2 = 0·00843 Volt oder abgerundet um 8·4 Millivolt negativer, um eine Grösse, die sehr gut schon mit dem Kapillarelektrometer zu konstatieren wäre. Je kleiner der Dissoziationsgrad des Wasserstoffs ist, um so grösser wird die Möglichkeit, die Änderung des Potentials der Wasserstoffelektrode zu beobachten.

Geleitet von diesen Überlegungen, versuchten wir ohne Änderung des Drucks und der Temperatur die Konzentration c des atomaren auf Kosten des molekularen Wasserstoffs zwangsweise mit Hilfe der Strahlung des Radiums zu vergrössern.

Der Sättigungs-Ionisationsstrom gibt Auskunft darüber, wie gross die Zahl der Elementarladungen sein wird, welche im gegebenen Volum des Gases durch die Ionisierung desselben erzeugt werden. Nimmt man an, dass die Ladung eines jeden Teilchens der Elementarladung e gleich ist, so kann man die Zahl der Ionenpaare bestimmen: $N = \frac{J}{e}$, wo J den Sättigungsstrom in ESE bedeutet. Von der Zahl N wird aber nur ein Bruchteil für die Wasserstoffelektrode von Bedeutung sein, denn man kann sich den Sättigungsstrom aus 2 Teilen zusammengesetzt denken: 1. beteiligen sich an der Erzeugung dieses Stromes diejenigen Ionen, die andere neutrale Teilchen adsorbiert haben: z. B. Wasserdampf, und so die schweren, langsamen Langevin-Ionen bilden; 2. diejenigen, die eben durch die Radiumstrahlung gebildet worden sind. Während die ersten sicher ohne Einfluss auf das Potential der Wasserstoffelektrode sind, so könnte man doch erwarten, dass unter den zweiten, eben gebildeten, wenn auch ihre Konzentration während der Bestrahlung dieselbe bleiben wird, sich solche befinden, die das Potential der Elektrode beeinflussen könnten. Betrachtet man das Bohrsche Modell der Wasserstoffmoleküle, so könnten, unseres Wissens, folgende Spaltungsmöglichkeiten vorliegen: 1. Es wird ein Elektron abgespalten. Der nachgebliebene Teil wird dadurch instabil und zerfällt weiter in ein neutrales Atom und Ion; es resultieren also ein Elektron, ein Ion ($H^{\cdot}$) und ein neutrales Atom (H). 2. Es könnten sich zwei Elektronen und zwei Ionen ($H^{\cdot}$) bilden. 3. Könnte die Spaltung ohne Ionenbildung verlaufen: $2H$. Wie dem auch sei, von Bedeutung wären also nur die $H^{\cdot}$- und die H-Atome, die sich auch immer unter dem Einfluss des Radiums in gewisser, konstanter Konzentration im Gefässe der Elektrode bilden werden. Ihre Konzentration muss sich dann zu der schon vorhandenen Atomkonzentration addieren und das Potential

der Wasserstoffelektrode **negativer** machen. Dieses müsste sich, wie schon erwähnt, um so stärker geltend machen, je geringer der schon vorhandene Dissoziationsgrad des Wasserstoffs ist (wenn überhaupt die Hypothese der Stromerzeugung in der behandelten Art zutrifft).

Bei der Ausführung der Versuche konnten wir aber, allen Erwartungen entgegen, keinen Einfluss der Ionisation auf das Potential der Wasserstoffelektrode konstatieren.

2. Experimenteller Teil.

Die Apparatur, mit deren Hilfe wir zuerst den beschriebenen Effekt konstatieren wollten, ist schematisch in der Fig. 1 dargelegt.

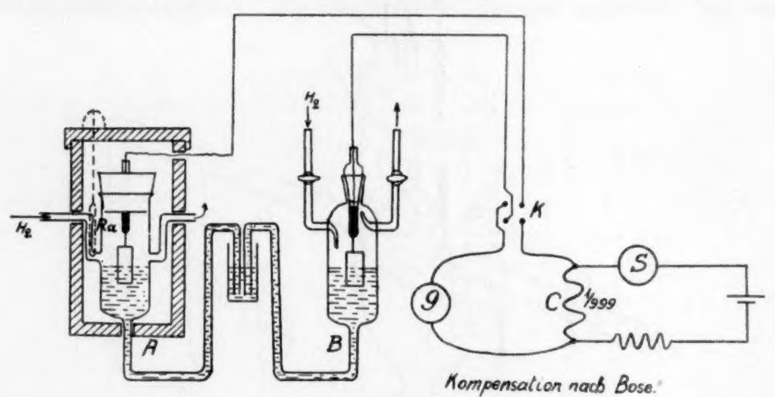


Fig. 1.

A und *B* sind zwei gegeneinander geschaltete Wasserstoffelektroden, von denen die erste in einen Bleikasten eingebaut ist. Der Wasserstoff wurde ihnen, nach dem Waschen mit $KMnO_4$-Lösung und Durchperlen durch eine 2 norm. H_2SO_4-Lösung, von einem gemeinsamen Kippapparat zugeführt. Die Zufuhr des Gases wurde so reguliert, dass die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden sich Null näherte. Die noch vorhandene Spannung wurde mit Hilfe einer Anordnung von Bose[1]) kompensiert. *G* stellt ein Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} Amp. (Widerstand 100 Ohm), *S* ein Siemens-Halske-Millivolt- und Amperemeter, *K* einen Stromwender und *C* einen Nebenschluss dar. Die Elektroden waren mit 2 norm. H_2SO_4 beschickt. Es wurde folgendermassen gearbeitet: Wasserstoff wurde so lange durch die Elektroden geleitet, bis Gleichgewicht eintrat; die noch vorhandene Potentialdifferenz wurde kompensiert und dann das Galvanometer be-

[1]) E. Bose, Physik. Zeitschr. **2**, 152 (1901).

obachtet. Stand der Lichtzeiger auf der Stelle, oder bewegte er sich in einer Richtung langsam und gleichmässig[1]), so wurde in den Bleikasten *A* ein Röhrchen *Ra* mit etwa 30 mg Radiumbromid, das an einem Draht befestigt war, hineingelassen und nach einiger Zeit herausgezogen. Das gleichzeitig beobachtete Galvanometer zeigte aber keine feststellbaren Änderungen in der Wanderungsgeschwindigkeit des Lichtzeigers, was jedenfalls zugetroffen wäre, wenn sich das Potential der Elektrode *A* durch die Radiumbestrahlung geändert hätte.

Da die Wände des Bleikastens nur 6 mm dick waren und deshalb 75 % der γ-Strahlung durchliessen, die Durchströmungsgeschwindigkeit

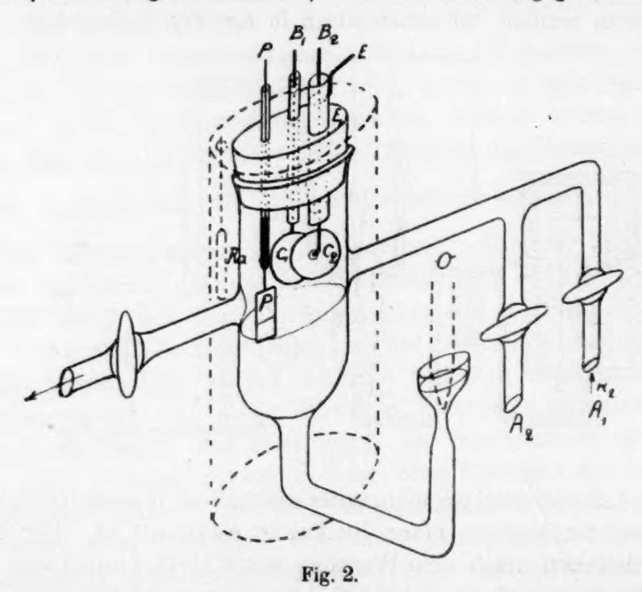


Fig. 2.

des Wasserstoffs durch beide Elektroden sich änderte, was eine Veränderung der Potentialdifferenz zur Folge hatte, und da diese Anordnung die Bestimmung der Stärke des Ionisationsstromes nicht erlaubte, entschlossen wir uns eine zweckmässige Wasserstoffelektrode zu konstruieren und deren Potential gegen eine Ostwaldsche Elektrode zu messen.

Der in Fig. 2 dargestellten Wasserstoffelektrode wird der Wasserstoff durch A_1 zugeführt. *P* ist ein platiniertes Platinblättchen, das

[1]) Es war schwierig, eine konstante Potentialdifferenz zwischen *A* und *B* zu erhalten, da sich 1. das Gleichgewicht bei Wasserstoffdurchströmung erst nach einigen Stunden einstellte, 2. jede kleine Änderung der Schnelligkeit des Gasdurchganges durch eines der Gefässe im Galvanometer beobachtet werden konnte, 3. arbeiteten wir ohne einen Thermostat, da dieser Versuch nur zum Konstatieren des Effekts gedacht war.

bis zu $^1/_3$ ihrer Länge in 2 norm. H_2SO_4 eintaucht, C_1 und C_2 sind die Belegungen des Plattenkondensators, zwischen denen der Ionisationsstrom fliesst. Sie schliessen ein Volumen von 3 cm³ ein. C_2 wird durch den Draht B_2, der durch Schwefel durchgelassen und mit einem geerdeten Schutzzylinder E_1 aus Kupfer umgeben ist, mit dem Quadrantenelektrometer verbunden. C_1 ist mittels B_1 an den einen Pol der Akkumulatorenbatterie angeschlossen. Die Leitung mit der Ostwald-Elektrode wurde durch den unteren Arm des Wasserstoffelements mittels des Hebers *O* unmittelbar hergestellt. Das Wasserstoffelement wurde von einem punktiert bezeichneten Bleizylinder umgeben. Das Radiumpräparat *Ra* wurde ebenso, wie in Fig. 1, von oben in den Bleizylinder eingeführt. Das beschriebene Element gestattete uns somit

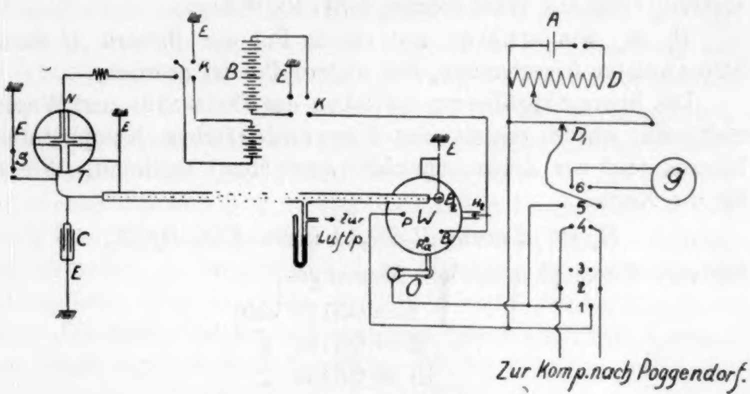


Fig. 3.

eine Bestimmung des Potentials gegen die Ostwald-Elektrode und eine gleichzeitige Messung der Ionisation des Wasserstoffs. Die ganze Versuchsanordnung ist in Fig. 3 dargestellt.

W ist die in Fig. 2 dargestellte Wasserstoffelektrode. Die eine Kondensatorplatte B_2 ist mit der Anordnung zur Bestimmung von Ionisationsströmen verbunden, deren Arbeitsweise eingehend in den Lehrbüchern der Physik beschrieben ist[1]). Es sei nur hingewiesen, dass *E* überall Erdungen, *N* die Nadel des Elektrometers *T*, *S* den Platinspitzenerdungsschlüssel, *B* die Akkumulatorenbatterie, *C* einen Präzisionskondensator und *K* Stromwender bedeutet. Um uns vom richtigen Funktionieren der Anordnung zu überzeugen, bestimmten

[1]) M. Geiger und W. Makower, Messmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität; H. Greinacher, Ionen und Elektronen; Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik; E. Rutherford, Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen.

wir die einseitige Gesamtstrahlung von 1 cm² U_3O_8. Zu diesem Zweck wurde statt W eine α-Ionisationskammer angeschlossen. Wir erhielten folgende Zahlen:

Potential des Kondensators in Volt	Ionisationsstrom in Amp.
55	$2{\cdot}45 \cdot 10^{-13}$
110	$5{\cdot}026 \cdot 10^{-13}$
220	$5{\cdot}31 \cdot 10^{-13}$
340	$5{\cdot}54 \cdot 10^{-13}$

Sättigungsstrom war bei 340 Volt noch nicht erreicht. Der von Mc. Coy[1]) für die Gesamtionisation von 1 cm² U_3O_8 einseitig gemessen, erhaltene Wert beträgt $5{\cdot}78 \cdot 10^{-13}$ Amp.

B_1 ist, wie erwähnt, mit einem Pol der Batterie B durch den Stromwender k verbunden, der andere Pol ist geerdet.

Die Spannungsdifferenz zwischen der Ostwald- und Wasserstoffelektrode wurde mittels des Poggendorfschen Kompensationsverfahrens (auf der Zeichnung nicht angegeben) bestimmt. Wir fanden für die Kette

$$H_2(Pt) \mid 2 \text{ norm. } H_2SO_4 \mid 1 \text{ norm. } KCl \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

folgende Werte (3 besondere Messungen)

$$\text{I} = 0{\cdot}3149 \text{ Volt}$$
$$\text{II} = 0{\cdot}3149 \text{ „}$$
$$\text{III} = 0{\cdot}3132 \text{ „}$$

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. Es wurde zuerst, wie schon bei Fig. 1 geschildert, Wasserstoff solange in die Elektrode W geleitet, bis eine konstante Spannung gegen die Ostwald-Elektrode auftrat. Dieses konnte man schon nach 1 Stunde erreichen. Der Wasserstoffstrom wurde dann die ganze Zeit während des Versuchs möglichst konstant gehalten. Nachdem schritten wir zur Messung der Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden mit Hilfe der Kompensationsmethode, indem der Akkumulator A aus dem Stromkreis ausgeschaltet, die Quecksilbernäpfchenpaare 1 und 2 miteinander verbunden und 4, 5 und 6 gänzlich ausgeschaltet wurden. Nach der Spannungsbestimmung kompensierten wir dieselbe durch Einschaltung von A und Verbindung von 4 und 5. Die Spannung wurde mit Hilfe der Nebenschlüsse D und D_1 grob und fein reguliert. Der Nullpunkt

[1]) Phys. Rev. **20**, 381 (1905); Phil. Mag. (6) **11**, 177 (1906); St. Meyer und F. Paneth, Wien. Ber. **121**, 1403 (1912).

wurde zuerst mit dem Kapillarelektrometer der Poggendorfschen Kompensation bestimmt. War er erreicht, so wurde 1 und 2, 4 und 5 gelöst, 5 mit 6 verbunden, und dadurch das Galvanometer G von einer Empfindlichkeit 10^{-8} Amp. (100 Ohm Widerstand) in den Stromkreis eingeschlossen. Es wurde nun der Kontakt der Feinregulierung D_1 solange verschoben, bis durchs Galvanometer kein Strom ging, also die Spannungsdifferenz des Elementes $W—O$ durch den Akkumulator A völlig kompensiert war. Eine von der Messanordnung besondere Kompensationsanordnung war notwendig, um die kompensierende Spannung längere Zeit möglichst konstant zu halten, was mit Hilfe eines Akkumulators A mit grosser Kapazität und eines Rheostaten D von 240 Ohm annähernd erreicht wurde. Trotzdem stand der Lichtzeiger des Galvanometers nach völliger Kompensation nicht ganz auf der Stelle, sondern bewegte sich meistens langsam und gleichmässig auf irgendeine Seite, infolge der zeitlichen Änderung der elektromotorischen Kraft des Elements $W—O$ (es wurde ohne Thermostat gearbeitet). Hatte nun der Lichtzeiger eine sehr langsame und gleichmässige Wanderung angenommen, oder stand er auf der Stelle, so wurde das Radiumpräparat ebenso wie in Fig. 2 in den Bleizylinder hineingebracht und gleichzeitig das Galvanometer beobachtet. Sollte nun eine Spannungsänderung auftreten, so müsste sich das sofort im Galvanometer bemerkbar machen. Wir konnten jedoch nichts ähnliches konstatieren. Die Stärke des Ionisationsstroms, gleich nach dem Versuch gemessen, ergab sich zu 0·02795 ESE $= 9{\cdot}3 \cdot 10^{-12}$[1]) Amp. auf 1 cm³ Wasserstoff, es befanden sich darin also $\frac{0{\cdot}02795}{4{\cdot}744 \cdot 10^{-10}} = 5{\cdot}89 \cdot 10^{7}$ Ionenpaare. Da sich in 1 cm³ unter gewöhnlichen Umständen $2{\cdot}7 \cdot 10^{19}$ Moleküle befinden, so wird das Verhältnis der ionisierten Moleküle zur Gesamtzahl, also der Ionisationsgrad, vorausgesetzt, dass bei der Ionisation sich nur $H^{\cdot}$ bilden, ungefähr $\frac{5{\cdot}89 \cdot 10^{7}}{2{\cdot}7 \cdot 10^{19}} = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-12}$ betragen. Da das Galvanometor eine Voltempfindlichkeit von $\frac{10^{-8}}{100} = 10^{-6}$ Volt besitzt, könnte eine Potentialänderung nur in dem Falle unbemerkt bleiben (vorausgesetzt, dass die Radiumbestrahlung das Potential ändert), wenn der Grad der Ionisierung des Wasserstoffs weniger als 0·0001 des Dissoziationsgrads des Wasserstoffs im nichtionisierten Zustand beträgt.

Denn aus der Formel (6) folgt $\varepsilon_1 - \varepsilon = -0{\cdot}028 \log n$. Setzen wir $\varepsilon_1 - \varepsilon = 10^{-6}$ Volt (Empfindlichkeit der Methode), so folgt $n = 1{\cdot}00008$.

---

[1]) Der Wert ist ohne Korrekturen angeführt.

Nehmen wir an, dass der Ionisationsgrad α_i des Wasserstoffs in unseren Versuchen gleich $2{\cdot}2 \cdot 10^{-12}$ betragen hat (eine Zahl, die jedenfalls viel zu hoch gegriffen ist), dann müsste der Dissoziationsgrad des ionisierten Wasserstoffs α gleich sein:

$$\frac{\alpha_i + \alpha}{\alpha} = 1{\cdot}00008, \qquad \alpha < 10^{-8}.$$

In den nächsten Versuchen speisten wir die Wasserstoffelektrode mit folgenden Gemischen von Stickstoff und Wasserstoff, wobei folgende Spannungen gegen die Ostwald-Elektrode beobachtet wurden:

Volumverhältnis von H_2 zu N_2	Elektromotorische Kraft der Kette $H_2(Pt)$ | 2 n. H_2SO | 1 n. KCl | Hg_2Cl_2 fest | Hg in Volt
$2^1/_2 : 97^1/_2$	0·2612
5 : 95	0·2722
20 : 80	0·2858

Sauerstoff konnte nicht völlig ausgeschlossen werden. **Auch hier konnten wir keinen Einfluss der Ionisation auf das Potential der Wasserstoffelektrode feststellen.** Ebenso endeten auch unsere Versuche mit Gemischen von SO_2 und Wasserstoff.

Wir versuchten noch den Wasserstoff mit Hilfe der *Ra*-Emanation zu ionisieren. Zu diesem Zweck wurde während der Arbeit der Hahn A_1 geschlossen und A_2 geöffnet (vgl. Fig. 2), wobei der Wasserstoff über ein radiumhaltiges Präparat streichen musste. Das Vorhandensein der Emanation in der Wasserstoffelektrode konnten wir mit dem Quadrantenelektrometer konstatieren, **das Potential der Elektrode änderte sich jedoch nicht.**

Zusammenfassung.

1. Es ist versucht worden, den Dissoziationsgrad des molekularen Wasserstoffs bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck zu berechnen.

2. Versuche, das Potential der Wasserstoffelektrode mit Hilfe der Radiumstrahlung zu beeinflussen, haben negative Resultate ergeben.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.

11. September 1925.

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. II.

Von

Niels Bjerrum.

(Aus dem chem. Labor. d. Tierärztlich. u. Landwirtschaftlich. Hochschule in Kopenhagen.

(Eingegangen am 7. 9. 25.)

In einer Abhandlung dieser Zeitschrift[1]) habe ich versucht, eine neue, einfache Ableitung der wichtigen Gleichung zu geben, mit welcher es Brönsted gelungen ist, den experimentell gefundenen Einfluss der totalen Salzkonzentration auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen zu formulieren. Von dieser neuen Ableitung hat Brönsted kürzlich Abstand genommen[3]), indem er an seiner eigenen ursprünglichen Auffassung festhält, wobei er jedoch seine Gesichtspunkte etwas schärfer präzisiert und erweitert.

Um den Raum der Zeitschrift nicht zu stark in Anspruch zu nehmen, beabsichtige ich mit den folgenden Zeilen nicht auf alle Divergenzpunkte zwischen Brönsted und mir einzugehen, sondern wünsche nur in aller Kürze folgenden in sachlicher Beziehung besonders wichtigen Punkt klarzustellen.

Von mir ist die folgende Hypothese als Grundlage meiner Ableitung angewandt: Eine einfache, einseitig verlaufende chemische Reaktion, bestehend in der Umwandlung von einzelnen Molekülen oder von Molekülkomplexen bestimmter Konfiguration, verläuft mit einer der Konzentration der betreffenden Molekülart oder des Molekülkomplexes proportionalen Geschwindigkeit.

Da diese „Konzentrationshypothese", angewandt auf die Geschwindigkeiten des inneren Umsatzes im Gleichgewichtszustand, zu einer unrichtigen Gleichgewichtsformel führt, so wird sie von Brönsted abgelehnt.

Der Gedankengang von Brönsted ist dabei der folgende. Die Geschwindigkeit einer Reaktion $A \rightarrow B$ muss davon unabhängig sein,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 82 (1924).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 337 (1925).

ob durch eine grössere oder kleinere Menge des Reaktionsproduktes B die reziproke Reaktion $B \rightarrow A$ in grösserem oder kleinerem Massstabe verläuft. Er meint deshalb, dass eine für einseitig verlaufende Reaktionen gültige Geschwindigkeitsformel auch für die Geschwindigkeit des inneren Umsatzes im Gleichgewichtszustand gelten muss und dadurch auf ihre Richtigkeit geprüft werden kann.

Meiner Ansicht nach ist diese Behauptung aber nicht richtig.

Bei der Aufstellung seiner Behauptung stützt Brönsted sich nur auf die gewöhnlich angenommenen kinetischen Gesetze und auf die klassische Auffassung von Clausius und Guldberg und Waage bei der Bildung des Begriffes des dynamischen Gleichgewichts.

Diese Unterlage scheint mir aber nicht genügend zu sein. Die gewöhnlich angenommenen kinetischen Gesetze und die klassische Auffassung des dynamischen Gleichgewichts sind nur als Approximationen — wenn auch als sehr wertvolle und gute — zu betrachten.

Durch molekularkinetische Betrachtungen lässt sich die Richtigkeit der besprochenen Annahme kaum beweisen. Im Gegenteil, durch solche Betrachtungen lässt es sich wahrscheinlich machen, dass die Behauptung nicht richtig sein kann.

Wir wollen eine Umwandlung $A \rightarrow B$ betrachten und annehmen, dass die Umwandlung stattfindet, wenn durch Aufnahme einer kritischen Energiemenge die A-Moleküle in den kritischen Zustand X überführt worden sind[1]). Verläuft die Reaktion einseitig, so werden Molekülzustände mit Energien in der Nähe der kritischen nur von der A-Seite gebildet. Im Gleichgewichtszustand $A \rightleftarrows B$ werden solche Molekülzustände aber auch von der B-Seite entstehen. Die Zahl der Moleküle mit Energien in der Nähe der kritischen muss somit anwachsen, wenn man bei konstant gehaltener A-Konzentration mit wachsender B-Konzentration sich dem Gleichgewicht nähert. Wir dürfen deshalb erwarten, dass dann auch zahlreichere Moleküle den kritischen X-Zustand in der Richtung von A nach B passieren werden. Die B-Moleküle, die den kritischen Zustand X gerade passiert haben und die dadurch zu A-Molekülen geworden sind, müssen doch wegen ihres grossen Energieinhaltes viel leichter in die B-Form zurückkehren können als die gewöhlichen A-Moleküle.

---

[1]) Dabei denken wir uns die Umwandlung klassisch mechanisch verlaufend. Ist die Reaktion mit einem Quantensprung verbunden, so lassen sich übrigens die folgenden Überlegungen ohne weiteres verwenden, wenn die Reaktion nicht von einer Ausstrahlung begleitet ist. Findet aber Ausstrahlung statt, so wird es schwieriger, sich einen kritischen Zustand vorzustellen, der dem direkten und dem reziproken Vorgang gemeinsam ist.

Solange eine Reaktion einseitig verläuft, ist die Definition ihrer Geschwindigkeit einfach. Anders aber im Gleichgewichtszustand. Man kann die Geschwindigkeit $A \rightarrow B$ in der Nähe des Gleichgewichtszustandes $A \rightleftarrows B$ durch die Zahl von Molekülen definieren, die von der A-Seite durch den kritischen Zustand gehen (Definition 1). Nach dem, was gerade entwickelt wurde, ist diese Geschwindigkeit von der Menge von B nicht unabhängig, sondern wächst mit ihr mehr oder weniger.

Die Geschwindigkeit nach Definition 1 darf aber nicht mit derjenigen Geschwindigkeit identifiziert werden, die man beobachten würde, wenn es möglich wäre, durch eine chemische Analyse das Schicksal der ursprünglichen A-Moleküle zu verfolgen und den Bruchteil von ihnen zu bestimmen, der nach Verlauf einer gewissen Zeit in B-Molekülen umgewandelt worden ist. Experimentell würde sich eine solche Bestimmung durchführen lassen, indem man die ursprünglichen A-Moleküle durch Anwendung einer isotopen radioaktiven Atomform von den ursprünglichen B-Molekülen unterscheidbar machen würde (Geschwindigkeit nach Definition 2). Nach Definition 2 wird die Geschwindigkeit kleiner sein als nach der 1. Definition. Es ist zu erwarten, dass die Geschwindigkeit (2) von der B-Konzentration unabhängig sein wird. Für sie spielt es ja keine Rolle, dass einige ursprüngliche B-Moleküle nach einer kurzdauernden, energiereichen A-Existenz wieder in die B-Form zurückkehren. Daraus darf man aber noch nicht schliessen, dass für die Geschwindigkeit (2) einerseits von einseitigen, andererseits von umkehrbaren Umwandlungen die gleiche Formel gelten wird. Bei einem umkehrbaren Vorgang wird ein Teil der neugebildeten energiereichen B-Moleküle in A-Moleküle umgewandelt, ehe sie ihre Energie abgegeben haben. Die Neigung dieser energiereichen B-Moleküle zur Umwandlung in A muss ja weit grösser sein als diejenige der gewöhnlichen B-Moleküle.

Es ist bei dieser Rückbildung gleichgültig, ob die Menge von B grösser oder kleiner ist. Die Rückbildung wird aber um so kleiner sein, je schwieriger umkehrbar die Reaktion ist, und sie wird bei einem irreversiblen Vorgang keine Rolle spielen.

Da somit die Geschwindigkeit (2) bei umkehrbaren Umwandlungen ein komplizierendes Element enthält, das bei einseitig verlaufenden Reaktionen nicht vorhanden ist, dürfen wir nicht fordern, dass eine für einseitig verlaufende Reaktionen gültige Geschwindigkeitsformel auch auf die inneren Umsatzgeschwindigkeiten in einem Gleichgewichtszustand anwendbar sein soll. Es ist aber gerade diese von Brön-

sted aufgestellte Forderung, auf Grund deren er meine sogenannte Konzentrationshypothese ablehnt.

Die vorangehenden Entwicklungen sind gewiss recht dürftig. Solange wir aber keine genaue Vorstellung von der Natur des chemischen Vorgangs haben, wird es schwierig sein, bestimmtere Resultate zu gewinnen. Der Zweck der vorliegenden Betrachtungen ist hauptsächlich auf die Kompliziertheit des Problems aufmerksam zu machen und Vorsicht bei Schlussfolgerungen anzuraten.

Es wäre ohne Zweifel als eine wichtige Errungenschaft zu betrachten, wenn die von Brönsted aufgestellte allgemeine Geschwindigkeitshypothese sich wirklich als richtig herausstellen sollte. Diese Hypothese birgt in sich einen schönen Gedanken, von dessen recht hypothetischem Charakter es mir indessen nicht möglich ist abzusehen. Und jedenfalls kann die wertvolle Brönstedsche Gleichung über den Einfluss der Salzkonzentration auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen nicht als eine Stütze für die Richtigkeit dieser Hypothese betrachtet werden, nachdem sowohl Christiansen[1]), wie ich gezeigt haben, dass es möglich ist, diese Gleichung aus anderen, einfacheren Annahmen abzuleiten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 35 (1924).

Über Mischelektroden zweiter Art[1].

Von

Philipp Groß und Otto Halpern.

(Eingegangen am 8. 8. 25.)

Herr Horovitz leitet in der zitierten Arbeit die früher[2]) gegebenen Formeln für Mischelektroden zweiter Art neuerdings ab, erhebt zwei Einwände gegen deren Anwendung auf Versuche der Herren Horovitz und Schiller[3]) und nimmt schliesslich Stellung gegen eine Bemerkung, die sich mit seinem Deutungsversuch[4]) beschäftigt. Wir haben hierzu zu sagen:

1. Das Auftreten der Wasserstoff-Ionen-Konzentrationskette in alkalisalzfreier, genügend saurer Lösung haben wir nicht übersehen, sondern in bezug auf die Experimente (loc. cit. S. 58) und in bezug auf die Deutung (loc. cit. S. 60) erwähnt. Wir tragen kurz den Rechengang nach, der eine schematisch-modellmässige Darstellung erlaubt und den wir als minderwichtig unterdrückt haben. Dabei halten wir wie früher daran fest, dass c'_7, c'_8, c'_{10}, $\doteq 0$. Das Potential ist in diesem Falle wieder proportional $\frac{1}{c_{11}}$. Denn: Da kein Metallsalz zugesetzt ist, tritt zu unserem Gleichungssystem [loc. cit. Gleichung (8), (9), (10), (11)] noch hinzu: $c_4 + c'_4 + c_6 + c'_6 + c_{11} + c'_{11} = c_3 + c'_3 + c_9 + c'_9$ (stöchiometrische Bedingung). Diese Bedingung hat zur Folge, dass c_{11} im allgemeinen (auch ohne Zusatz von $Me^{\cdot}$) nicht konstant ist (was Herr Horovitz übersehen hat). Im Einklang mit den (loc. cit.) gemachten Annahmen [Gleichung (23a), (24a)] haben wir nun $c'_{11} \doteq c'_9$, $c_4 + c'_4 \gg c_{11}$, $c_6 + c'_6$, weiteres ist immer

$$c_3 = \frac{K_2 M_2 A c_7}{K_3 c_{11}} \gg c_9 = \frac{K_2 M_2 A}{c_{11}}$$

wegen $c_7 \gg K_3$[5]). Die stöchiometrische Bedingung lautet dann:

$$\frac{K_1}{K_4}\frac{c_{11}}{c_7}\left(1 + \frac{1}{M_4}\right) = \frac{K_2 M_2 A c_7}{K_3 c_{11}}\left(1 + \frac{1}{M_3}\right),$$

---

[1]) Bemerkungen zur Note des Herrn K. Horovitz [Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 424 (1925)].

[2]) Groß und Halpern [Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 54 (1925)], im folgenden mit (loc. cit.) bezeichnet.

[3]) Ann. d. Physik **74**, 105 (1924).

[4]) Zeitschr. f. Physik **15**, 369 (1923).

[5]) Nachdem wir in der ersten Mitteilung (loc. cit.) über die Ionenkonzentrationen verfügt haben, an welcher Verfügung wir dauernd festhalten, dürfen wir jetzt noch die

woraus $c_{11} \sim a$, das ist die beobachtete Wasserstoffkette, folgt[1]). Herr Horovitz setzt (was den Voraussetzungen über diese Gläser [loc. cit. Gleichung (24)] natürlich widerspricht) als notwendige Bedingung für die Existenz der von Schiller beobachteten Wasserstoffkette die Bedingungen [loc. cit. Gleichung (20)] für die Haber-Kette an: was unrichtig ist, weil diese „Haber"-Bedingung nur notwendig für die Existenz von Wasserstoff-Ionenketten in schwachsaurer und alkalischer Lösung ist (zwölf Zehnerpotenzen Konzentrationsbereich), nicht aber, wie oben gezeigt, für einen kleinen Bereich in saurer Lösung. Die (loc. cit. S. 60) aufgestellte Behauptung, dass unser Modell die Schillersche Wasserstoffkette schematisch wiedergibt, besteht demgemäss zu Recht.

2. Wird bei Untersuchung der Silberelektrode Silber als das Metall (Me) aufgefasst, so gelten die Formeln [loc. cit. insbesondere Gleichung (25)]. Wird der konkurrierende Einfluss zweier Metalle untersucht, so sind unsere Formeln entsprechend zu erweitern.

3. Was die Antikritik des Herrn Horovitz betrifft, so beschränken wir uns auf folgendes: Wir hatten uns gegen die Heranziehung thermodynamisch nicht formulierter und nur schwer formulierbarer Adsorptionshypothesen gewendet. Wenn nun[2]) Herr Horovitz „das Zustandekommen der Sättigung der gemischten Phase kurz Austausch-Adsorption" genannt haben will, so sind wir der Ansicht, dass diese Nomenklatur für Effekte, die auf Verteilung und chemischen Umsatz zurückgehen, keinen Anlass zur weiteren Diskussion bildet. Was thermodynamisch über Verteilung und chemischen Umsatz gesagt werden kann, ist prinzipiell[3]) in den Gleichungssystemen [loc. cit. Gleichung (8), (9), (10), (11)] enthalten.

Wir schliessen damit unsererseits die Diskussion über unsere Notiz (loc. cit.) ab.

Teilungskoeffizienten der undissoziierten Bestandteile willkürlich (d. h. aus den Experimenten) bestimmen. Der Chemismus unseres Modells stimmt, wie betont, mit dem realer Gläser natürlich nicht überein (so wäre die Lauge etwa durch ihr Anhydrid zu ersetzen). Es kommt lediglich darauf an, durch untereinander verträgliche Annahmen über die unbekannten Konstanten die beobachteten Effekte quantitativ wiederzugeben.

[1]) Der Vorgang hat Ähnlichkeit mit dem des einfacheren Falles, der eintritt beim Zufügen von starker Säure zur gesättigten Lösung des sehr schwer löslichen Salzes einer schwachen, flüchtigen (schwer löslichen) Säure.

[2]) Vgl. dazu auch die Stilisierung des Autoreferates, Physik. Ber. 6, 520 (1925).

[3]) Man kann natürlich mehr Molekelarten und damit neue Gleichgewichte anführen.

Wien, I. chem. Laboratorium und Institut f. theoret. Physik der Universität.

Beiträge zur Röntgenspektralanalyse.

Von

Paul Günther und Iwan N. Stranski.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 25.)

Während für die Leistungsfähigkeit der Röntgenspektralanalyse zu qualitativ analytischen Zwecken durch die Entdeckung der Elemente 43 (Masurium) und 75 (Rhenium) durch W. Noddack, J. Tacke und O. Berg[1]) ein entscheidender Beweis geliefert ist, indem das Masurium in einer Verdünnung von 0·5% identifiziert werden konnte, kann die Frage über die Verwendbarkeit der Röntgenspektroskopie zur quantitativen Analyse noch nicht als geklärt gelten. Die Kriterien, die den Wert der röntgenspektroskopischen Methode zu qualitativen Zwecken bestimmen, sind wohl schon mehrfach[2]) zusammengestellt worden. Was sich der quantitativen Auswertung von Emissionsspektrogrammen hindernd in den Weg stellt, haben neuerdings Glocker und Frohnmayer[3]) systematisch zusammengefasst. Die Schwierigkeiten sind diesen Autoren so erheblich erschienen, dass sie einen ganz anderen Weg, nämlich den der Vermessung von Absorptionsspektrogrammen zu quantitativ-analytischen Zwecken beschritten haben. Das hieraus entwickelte Verfahren ist leistungsfähig, aber bei komplizierten chemischen Systemen wohl nicht einfach.

Als geradlinige Fortbildung der qualitativen Analyse erscheint der Versuch, aus der Photometrierung von Emissionslinien Schlüsse auf die Konzentrationen der Atomarten auf der Antikathode zu ziehen. Die einfachste und sehr allgemein eingeführte Annahme ist dann die, dass unter gleichen Erregungsbedingungen korrespondierende Linien in den Serien verschiedener Atomspektren in dem Intensitätsverhältnis erscheinen, in dem die Atomkonzentrationen auf der Antikathode stehen.

---

1) Naturwissenschaften **13**, 567 (1925).

2) Vgl. D. Coster, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 344 (1923); R. Stintzing, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 154 (1924); **108**, 51 (1924); P. Günther, Zeitschr. f. angew. Chemie **37**, 355 (1924).

3) R. Glocker und W. Frohnmeyer, Ann. d. Physik **76**, 369 (1925).

Hierbei ist selbstverständlich vorausgesetzt, dass die Erregungsbedingungen für alle Atomarten die gleichen sind. Dazu ist es nötig, dass die Betriebsspannung der Röhre sehr hoch ist im Vergleich zu den Anregungsspannungen aller zu betrachtenden Serien. Während nämlich die Energie in einem Spektralgebiet, soweit es sich um das kontinuierliche Spektrum handelt, proportional mit der Ordnungszahl des Elementes auf der Antikathode und der angelegten Spannung (die Gesamtenergie proportional dem Quadrate der angelegten Spannung) ansteigt[1]), wächst die Intensität einer Linie des charakteristischen Spektrums, nach Webster und Clark[2]) nach der Formel

$$J = \text{const.}\ (V - V_{\min})^{3/2},$$

wo $V_{\min}$ die Anregungsspannung der betreffenden Serie ist. Wenn also die Anregungsspannungen zweier Serien nahe beieinander liegen und die Betriebsspannung im Vergleich dazu gross ist, kann man praktisch von gleichen Entstehungsbedingungen für die beiden Serien sprechen.

Dass auch unter diesen Bedingungen das Verhältnis korrespondierender Linienintensitäten nicht einfach das Verhältnis der Atomkonzentrationen wiedergibt, ist wohl zuerst von Hadding[3]) an dem Röntgenspektrogramm eines Minerals beobachtet worden. R. Glocker und W. Frohnmayer[4]) haben im Anschluss an diesen Befund von Hadding folgende Hinweise auf die möglichen Ursachen falscher quantitativer Schlüsse aus Emissionsspektrogrammen zusammengestellt.

1. Vergleichung der Intensität von Linien, welche verschiedenen Serien angehören.

2. Verstärkung der Linienintensität gewisser Elemente dadurch, dass ihre Eigenstrahlung durch die Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials angeregt wird.

3. Verschieden grosse Absorption der Eigenstrahlungen der Atome innerhalb des zu analysierenden Stoffes. Dieser Punkt ist auch für die qualitative Röntgenspektralanalyse bei der Erörterung der Frage wichtig, wie gross die Empfindlichkeitsgrenze der Methode für ein bestimmtes Element ist.

4. Verschiedene photographische oder ionisierende Wirkungen verschiedener Strahlen bei gleicher Intensität und falsche Schlüsse

---

[1]) C. T. Ulrey, Phys. Rev. **11**, 401 (1918); H. Kulenkampf, Ann. d. Physik **60**, 548 (1922).

[2]) D. L. Webster und H. Clark, Phys. Rev. **9**, 571 (1917).

[3]) Hadding, Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 195 (1922).

[4]) Loc. cit.

aus beobachteten Schwärzungsverhältnissen auf Intensitätsverhältnisse der Strahlung.

5. Verschiedene Flüchtigkeit der Elemente oder Verbindungen auf der Antikathode, derentwegen die Konzentration eines Bestandteiles infolge der nicht ganz vermeidbaren Erwärmung während der Expositionszeit sich verändert. Auch verschieden starke Ausstäubung aus mehrphasigen Systemen ist möglich.

Man könnte noch hinzufügen, dass auch die Reflexionskoeffizienten der verwandten Kristalle im allgemeinen nicht ganz unabhängig von der reflektierten Wellenlänge sind. Hiernach könnten allgemein weiche Linien zugunsten von härteren geschwächt erscheinen.

R. Glocker und W. Frohnmayer[1]) geben selbst an, dass man den Fehler aus 2 durch Verwendung von Aluminium als Antikathodenmaterial ausschalten kann. Auch die von H. Stintzing[2]) empfohlene Einbettung der Analysensubstanz in Graphit wirkt in demselben Sinne günstig. Natürlich kann der Fehler auch dadurch umgangen werden, dass man die Substanz in so dicker Schicht auf der Antikathode anbringt, dass das Material des Elektrodenkopfes gar nicht mehr von Elektronen getroffen wird und somit nicht zur Strahlung kommt. Was die Fehlerquelle 4 anbelangt, so ist es auf Grund der Formel von Busé[3]) über den Zusammenhang zwischen der photographischen Schwärzung und der Intensität der Röntgenstrahlung, von der sie hervorgerufen ist, wohl möglich für Linien von nicht zu verschiedener Wellenlänge und nicht zu grossem Schwärzungsunterschied, richtige Schlüsse auf die Intensität der Strahlung zu machen. Schliesslich erledigt sich der Punkt 5 dadurch, dass man das Analysenmaterial in eine hitzebeständige Form überführt oder aber mit sehr geringen Stromdichten auf der Antikathode und auch möglichst kleinen Belichtungszeiten arbeitet. Was die Verschiedenheit des Reflexionskoeffizienten für verschiedene Wellenlängen betrifft, so dürfte sie praktisch als Fehlerquelle immer dadurch auszuschliessen sein, dass man auf die Verwendung weit auseinanderliegender Reflexionswinkel verzichtet.

Schwerwiegend bleibt der unter 3 genannte Einwand. Interessant ist vor allem der Fall, dass der an der Absorptionsgrenze auftretende Absorptionssprung bedeutungsvoll wird. Solange man sich in einem Frequenzbereich befindet, der von der Absorptionsgrenze einer be-

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

[3]) Busé, Mededeeling Ned. Nat. Ver. Physica 2, 64 (1922); vgl. A. Bouwers, Diss., Utrecht 1924.

stimmten Atomart weit entfernt ist, ist der absorbierende Einfluss dieser Atomart stetig mit der eingestrahlten Wellenlänge veränderlich, und für hinreichend benachbarte Frequenzen dürfte er in sehr vielen Fällen der praktischen Analyse so geringfügig verschieden sein, dass kein grosser Fehler dadurch entsteht. Befindet sich jedoch von zwei an sich nahe benachbarten Linien die eine oberhalb und die andere unterhalb der Absorptionskante einer anderen Atomart, so kann die härtere Linie im Vergleich zur weicheren grundsätzlich sehr erheblich geschwächt werden. Dem zahlenmässigen Nachweise dieses Effektes dient nun die folgende Arbeit.

Vor der Erörterung der speziellen experimentellen Problemstellung sollen einige der schon vorliegenden quantitativen röntgenspektroskopischen Analysen unter dem Gesichtspunkt der von Glocker und Frohnmayer zusammengestellten Einwände betrachtet werden. Die von V. M. Goldschmidt und L. Thomassen[1]) vorgenommene Abschätzung der Mengenverhältnisse seltener Erden ist wohl die erste Einstellung der quantitativen Röntgenspektralanalyse in den Dienst eines sehr allgemeinen und grossen Problems, aber im speziellen nur eine ganz ungefähre Abschätzung der Komponenten des Analysenmaterials. Von D. Coster und von H. v. Hevesy[2]) wurde die Konzentration des Hafniums in der Weise bestimmt, dass sie das benachbarte Tantal in gemessener Menge so oft zusetzten, bis die Intensitäten der beiden $L\alpha$-Linien gleich geworden waren. Da die härtere Linie nicht härter ist als die in Frage kommende L-Absorptionskante des weicheren Elementes, so ist eine gegenseitige Beeinflussung dieser der Frequenz nach nahe benachbarten Linien, die in der Ordnungszahl nach benachbarten Atomen ihren Ursprung haben, nicht möglich. Der Schluss auf gleiche Atomkonzentration aus gleichen Linienintensitäten erscheint also zwingend. Grundsätzlich könnte eine — allerdings praktisch sicher nicht nachweisbare — Beeinflussung des weicheren Elementes dadurch eintreten, dass dieses die absolut schwachen harten Linien aus der Serie des harten Elementes absorbiert, wodurch dann die ganze Serie des weicheren Elementes, also auch die betrachtete Hauptlinie, verstärkt wird. Die Hinweise von Glocker und Frohnmayer treffen auf das von D. Coster und v. Hevesy untersuchte System Zirkonoxyd-Hafniumoxyd nirgends zu.

Von P. Günther und G. Wilcke[3]) sind nach einer vorläufigen

---

1) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente III. Christiania 1924.
2) D. Coster und H. v. Hevesy, Nature 1923, Februar 10; D. Coster, loc. cit.
3) P. Günther und G. Wilcke, Lieb. Ann. **439**, 203 (1924).

Mitteilung Photometrierungen der $K\alpha$-Linien von Eisen und Cobalt vorgenommen und unmittelbar zu Schlüssen auf die Atomkonzentration verwertet worden. Die Zulässigkeit dieses Verfahrens begründet sich auf dieselbe Weise wie in dem vorher behandelten Fall des Zirkonoxyds und Hafniumoxyds. Da die Photometrierung nach der von J. Eggert und W. Noddack[1]) angegebenen Methode der Silberkornzählung erfolgte, war es hier möglich, mit extrem kleinen Belichtungen (wenigen Milliampère-Minuten) auszukommen. Diese Photometrierungsmethode gestattet die Bestimmung von Schwärzungen, die auf keine andere Weise messbar sind. Durch die kurze Belichtungszeit wird es ermöglicht, nach dieser Methode auch vergleichsweise flüchtige Substanzen auf der Antikathode zu bestimmen (vgl. S. 259 oben).

Für die folgende Untersuchung über eine gegenseitige Strahlungsbeeinflussung zwischen zwei Elementen wurden Legierungen von Cobalt und Nickel gewählt. Wie aus der schematischen Fig. 1 ersichtlich ist, liegt die Absorptionskante von Cobalt so, dass die $K\beta$-Linie des

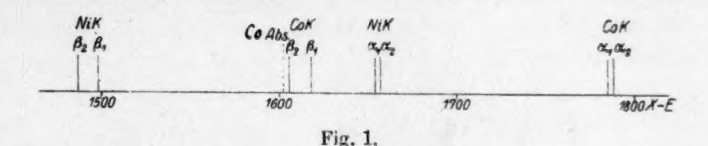


Fig. 1.

Nickels absorbiert werden kann. Durch diese Absorption muss grundsätzlich die ganze Serie des Cobalts verstärkt werden, doch ist hier ebensowenig wie bei den von D. Coster und v. Hevesy[2]) und von Günther und Wilcke[3]) betrachteten Fällen eine erkennbare Verstärkung der starken α-Linie des weicheren Elementes zu erwarten. Nachweisbar muss aber die Schwächung der absorbierten β-Linie sein. Das System Nickel-Cobalt erscheint aus folgenden Gründen für die beabsichtigte Untersuchung besonders günstig:

1. Das Gebiet der K-Serien liegt zwischen 1485·4 X. E. ($Ni\,K\beta_2$) und 1785·2 X. E. ($Co\,K\alpha_2$). Es liegt also weit entfernt von den Anregungsgrenzen des Silbers und des Broms und ist mit Kalkspatkristallen gut aufzulösen. Es ist auch eine Bequemlichkeit, dass die Wolframserien, die infolge der Zerstäubung der Kathodenspirale sich oft mit auf

[1]) J. Eggert und W. Noddack, Ber. d. Preuss. Akad. **39**, 631 (1921); **40**, 116 (1923); vgl. auch W. Noddack, F. Streuber und K. Scheffers, Ber. d. Preuss. Akad. **39**, 210 (1922).

[2]) Loc. cit.

[3]) Loc. cit.

dem Film abbilden, weder in der ersten noch in einer höheren Ordnung das aufzunehmende Gebiet durchsetzen.

2. Nach E. Wagner und H. Kulenkampf[1]) ist der Reflexionskoeffizient bei Kalkspat zwischen 1390 X. E. und 1950 X. E. (also über das ganze betrachtete Gebiet hinweg) nahezu unabhängig von der Wellenlänge.

3. Die Legierungen aus beiden Metallen können leicht in Form von Platten auf den Antikathodenkopf aufgelötet werden, so dass das Material des Elektrodenkopfes selbst gar nicht zur Strahlung erregt wird und somit Fehlerquellen aus Punkt 2 der früheren Aufzählung (S. 258) ausgeschlossen sind. Selbstverständlich können auch keine Verdampfungs- oder Zerstäubungseffekte während der Exposition auftreten.

4. Die Elemente Cobalt und Nickel können leicht und genau nebeneinander nach chemisch-analytischen Methoden bestimmt werden.

Schliesslich eröffnet sich die Möglichkeit, in späteren Arbeiten die Versuche auf die an beiden Seiten angrenzenden Metalle (*Mn*, *Fe* und *Cu*, *Zn*) auszudehnen, die alle miteinander antikathodenbeständige Legierungen bilden.

Beschreibung der benutzten Apparatur.

Da der früher von uns[2]) in enger Anlehnung an ein Modell von M. Siegbahn, Lindh und Stensson[3]) gebaute Röntgenspektrograph mit einem feststehenden Kristall versehen war, konnte er zu quantitativen Arbeiten nicht benutzt werden. Die hierfür verantwortlichen Mängel der Festkristallmethode bestehen darin, dass es nicht sicher möglich ist, über den ganzen Brennfleck hinweg eine völlig gleichmässige Stromdichte zu erzielen und dass die Kristallfehler nicht herausfallen[4]). Für die hier verfolgten quantitativen Zwecke wurde eine neue Drehkristallapparatur gebaut[5]).

---

[1]) E. Wagner und H. Kulenkampf, Ann. d. Physik **68**, 369 (1922).

[2]) P. Günther und I. Stranski, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 433 (1923).

[3]) Siegbahn, Lindh und Stensson, Zeitschr. f. Physik **4**, 61 (1921).

[4]) Tatsächlich lässt sich für zwei sehr nahe benachbarte Punkte im Brennfleck, wie sie für die Emission der $K\alpha$-Linien zweier im periodischen System benachbarter Elemente in Frage kommen, eine praktisch gleiche Stromdichte wohl erzielen. Jedenfalls deuten die von P. Günther und G. Wilcke (loc. cit.) mitgeteilten Versuche darauf hin. Doch sind zufällige Störungen nie ganz ausgeschlossen.

[5]) Die ganze Apparatur wird betriebsfertig von Schmidt und Hänsch (Berlin N.) hergestellt.

Allgemeine Übersicht (Fig. 2 und 3, 5a und 5b).

Die Fig. 2 und 3 zeigen die Apparatur in zwei aufeinander senkrecht stehenden vertikal gelegten Schnitten. In Fig. 3 ist der hohe Aufbau des Antikathodenschaftes fortgelassen. Die Fig. 5a und 5b zeigen das wirkliche Aussehen des Apparates.

Der Spektrographenteil des Apparates besteht aus einer Trommel *A* von 12·5 cm Durchmesser, 4 cm Höhe und 0·3 cm Wandstärke. Diese

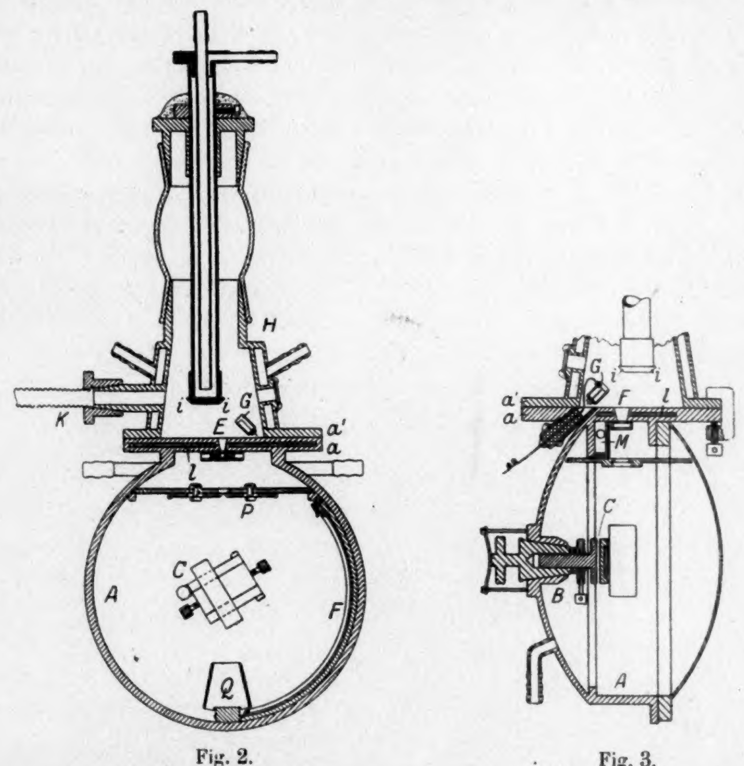


Fig. 2. Fig. 3.

Trommel ist bei unserer Anordnung so gestellt, dass ihre Grundfläche vertikal steht. Auf der einen Seite ist sie mit einem Deckel nach Art eines Exsikkatordeckels (mit planem Schliff) verschlossen. Fig. 2 zeigt den Einblick in die geöffnete Trommel. Durch die dem Deckel gegenüberliegende Grundfläche ist im Mittelpunkt ein konischer Schliff *B* (nur in Fig. 3 sichtbar) eingeführt, an dessen äusserem und breiterem Ende der Drehmechanismus angreift, während das innere Ende den Kristalltisch *C* trägt. Ein Teil des Trommelkreises ist weggeschnitten und

dafür eine Messingplatte *a* von 0·8 cm Dicke angesetzt, welche eine Öffnung *E* trägt, um die Röntgenstrahlen in den Spektrographen einzulassen, und auf welche von aussen her die mit ebensolcher Platte *a'* versehene Röntgenröhre aufgesetzt ist[1]). Die Berührungsflächen der beiden Platten (15×16 cm[2]) sind geschliffen und stehen horizontal, so dass im nichtevakuierten Zustande das Gewicht der Röntgenröhre die Platten aneinanderdrückt. Im Innern des Spektrographen ist an der flachen Wand der eigentliche Spalt befestigt. Das Lichtbündel wird von der Fläche des Kristalls auf den Film *F* reflektiert. Dieser ist in eine Kassette eingespannt, die an beiden Seiten der Trommel angebracht werden kann. Die Röntgenröhre besteht aus einem doppelwandigen, pyramidenförmigen Kasten *H* (durch den Zwischenraum zwischen den Wänden fliesst das Kühlwasser), welcher mit seiner unteren Grundfläche an der Messingplatte befestigt ist, die auf die grosse Platte des Spektrographen zu liegen kommt. Von oben her ist die Antikathode *I* durch einen Glasschliff isoliert eingeführt; sie kann dem Spalt beliebig genähert werden. Das Röhrengehäuse und die Kathode sind geerdet. Durch die eine Seite der doppelwandigen Pyramide tritt ein aussen mit einem Schliff versehenes Rohr, auf welches das zur Pumpe führende Tombakrohr *K* aufgesetzt wird. An der gegenüberliegenden Seite ist ein Glasfenster zur Beobachtung des Brennfleckes angebracht.

An dem einen Ende der spaltförmigen Öffnung der am Spektrographen befindlichen Messingplatte ist an der der Röhre zugekehrten Seite ein kleines Gestell *G* befestigt, das die Kathode trägt. Die besondere Einführung eines Kathodenschaftes ist im Gegensatz zu anderen Röhrenkonstruktionen somit vermieden. Um eine Erwärmung durch den Glühdraht zu verhindern, ist am Rücken derselben Wand (an der Spektrographenseite) eine Kühlung *M* angebracht. In Fig. 2 muss man sich die Röhre über dem Spektrographen zusammen mit dem Glühdrahtgestell um 90° um die Achse der Antikathode gedreht denken.

Das Kathodengestell (Fig. 4a, 4b, 4c).

An einem Ende der spaltförmigen Öffnung in der Messingplatte des Spektrographen sind an der Röhrenseite zwei Messingschienen *s* befestigt. Ein zweites Paar Schienen *s'* ist lose von innen parallel zu dem ersten Paar durch Schrauben befestigt. Zwischen je zwei Einzelschienen können zwei kleine kreisförmige Kupferscheiben fest eingeklemmt werden, die durch eine Kupferstange verbunden sind. Diese

[1]) Die Anordnung und Konstruktion der Elektroden in der Röhre rührt vorwiegend von I. Stranski her.

Kupferstange trägt in der Mitte den fingerhutförmigen kleinen Eisenzylinder z, der den Glühdrahtschirm bildet. Indem man die beiden kleinen Kupferscheiben in verschiedenen Stellungen und an verschiedenen Stellen an den Messingschienen festklemmt, kann man die Kathode

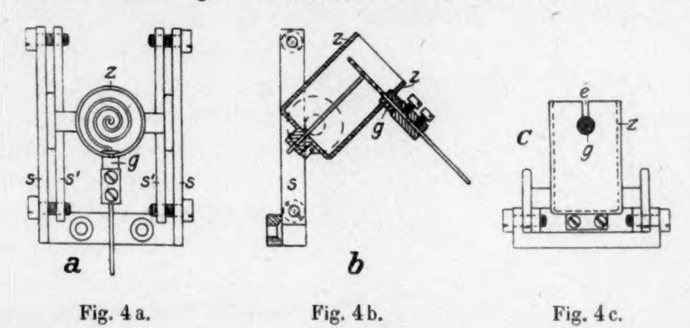


Fig. 4 a. Fig. 4 b. Fig. 4 c.

leicht in jede gewünschte Stellung zur Antikathode bringen. Fig. 4a zeigt den Aufblick auf die Schienen mit dem Einblick in die Eisenzylinder, Fig. 4b und 4c zeigen die Anordnung von zwei um 90° auseinanderliegenden Gesichtspunkten aus von der Seite gesehen. Zur

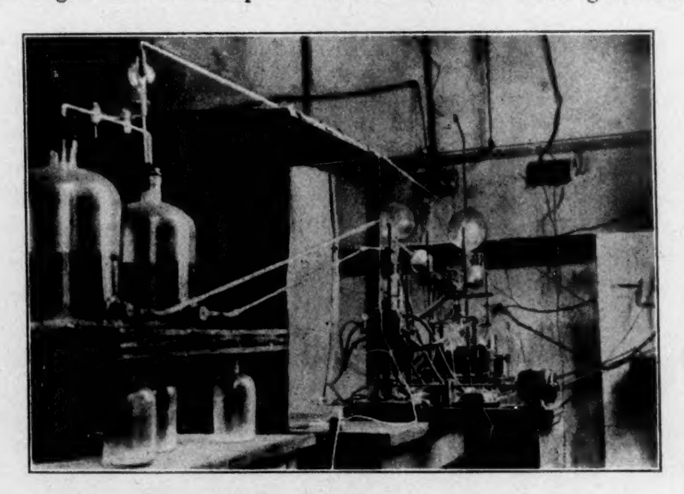


Fig. 5a.

Einführung der Wolframspirale ist der Metallschirm bei e eingeschnitten. Die Isolierung der Einführung erfolgt durch das Quarzröhrchen g. Weiterhin tritt die Stromzuführung mit Hartgummi isoliert durch die Messingplatte des Spektrographen heraus. Als zweite Stromzuführung dient das Spektrographengehäuse selbst.

Die Antikathode.

Sie besteht aus einem vier- oder mehrkantigen Kopf, der an ein Messingrohr angeschraubt und dicht gelötet ist. Das Messingrohr geht durch einen konischen Schliff, der seinerseits auf einem mit einem anderen Schliff auf dem Röhrengehäuse stehenden Glasrohr aufsitzt (vgl. Fig. 3). Die isolierte Wasserkühlung der Antikathode wurde so ausgeführt, dass das Wasser zwischen zwei auf einem Isoliertisch stehenden Ballons (sichtbar in Fig. 5a) hin- und hergedrückt wurde.

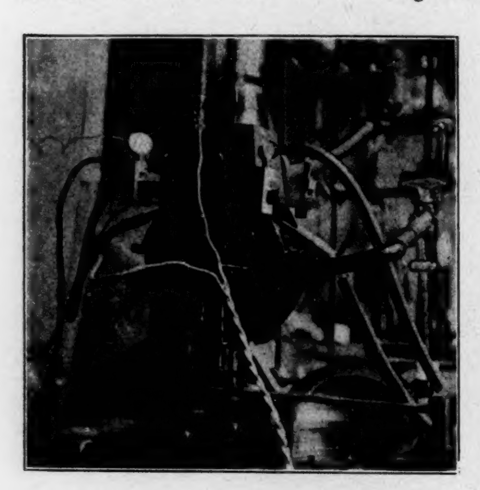


Fig. 5b.

Die unteren Kanten des Antikathodenkopfes sind glatt gefeilt und auf die dadurch entstandenen Flächen *i* wird der Brennfleck justiert. Durch Drehen des Antikathodenschaftes in dem Glasschliff vermag man der Reihe nach die verschiedenen angeschliffenen Kanten der Kathode gegenüberzustellen und auf diese Weise, ohne die Antikathode herauszunehmen, mehrere verschiedene Aufnahmen zu machen. Streicht man auf alle Flächen dieselbe Substanz auf, so kann man während der Aufnahme nach dem Eintreten des geringsten Zerstäubungseffektes das Material ohne Aufhebung des Vakuums erneuern.

Der Spalt (Fig. 6a und 6b).

Die Wand, welche Spektrograph und Röhre trennt, enthält in einem Halbkreis um die Öffnung herum eine 1·5 mm dicke Bleieinlage *l* (Fig. 3).

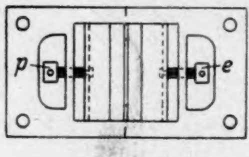


Fig. 6a.

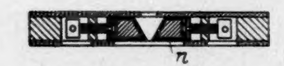


Fig. 6b.

Der Wandteil zwischen Kathode und Kühlung *M* enthält kein Blei, doch sind dafür die dem Spektrographen zugekehrten Wände des Kühlraums

von innen mit Blei gefüttert. In der Mitte ist die Wand mit der spaltförmigen Öffnung E (Fig. 2 und 3) versehen, die sich durch die Dicke der Platte hindurch nach der Innenseite des Spektrographen zu verjüngt. Hier ist die eigentliche Spaltvorrichtnng (Fig. 6a und 6b) aufgeschraubt, die zwei durch die Schrauben p verschiebbare Backen enthält. Die Mittellage ist auf dem Rahmen markiert. Die Backen sind aus Platinhülsen verfertigt, die von innen mit Blei ausgefüllt sind. Zwischen den Rahmen der Spaltvorrichtung und die Wand lassen sich die Lichtabsorptions- und gegebenenfalls die Dichtungsstreifen einklemmen.

Der Kristalltisch (Fig. 7a und 7b).

Durch die Schrauben k, l, m werden die drei zur Justierung des an der Metallplatte n befestigten Kristalls erforderlichen Variationen

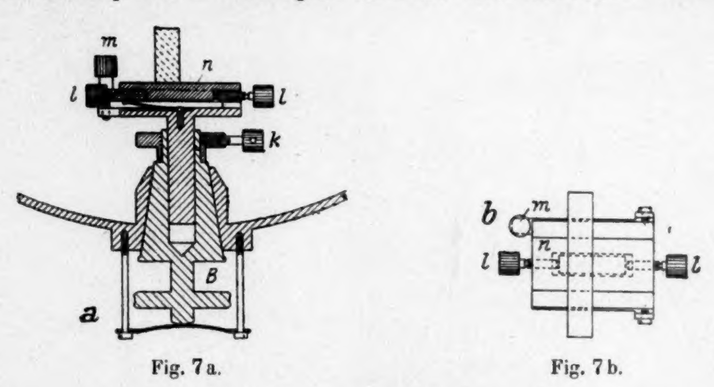


Fig. 7a. Fig. 7b.

bewirkt: Längs der Drehachse, senkrecht zu ihr und schliesslich eine Drehung um diejenige Achse, die senkrecht zur ersteren und parallel zur reflektierenden Kristallfläche steht. Während die erstere Einstellung nur ziemlich grob vorgenommen zu werden braucht, sind die beiden anderen sehr genau auszuführen [1]). Fig. 7a zeigt von der Seite den Kristalltisch auf dem grossen Schliffkonus B aufsitzend. Fig. 7b zeigt den Kristalltisch von oben gesehen.

Die Kassette.

Sie besteht aus zwei ineinandergepressten Messingrahmen, die so angeordnet sind, dass sie den Film fest in die Rundung eindrücken und in vollständiger Dunkelheit leicht zu öffnen und zu schliessen sind.

[1]) Über Einzelheiten vgl. I. Stranski, Diss., Berlin 1925.

Die Abschirmung.

Die Röntgenstrahlen, welche nicht auf den Kristall fallen oder ihn ganz durchdringen, können durch Erregung von Sekundärstrahlen die allgemeine Schwärzung des Films vergrössern. Zu ihrer Vermeidung wurden folgende Abschirmungen eingeführt. Durch den Bleischirm P (Fig. 2 und 3), der wie ein zweiter Spalt mit beweglichen Backen aufgebaut ist, wird das Lichtbündel bis zur erlaubten Grösse verengt. Er dient nicht nur dazu, den Film vor unerwünscht auftretenden Strahlen zu schützen, sondern auch um die für die quantitative Auswertung von Spektrogrammen erforderlichen geometrischen Forderungen nach Verengerung des Strahlenbüschels zu erfüllen (vgl. weiter unten S. 270). Die zweite Abschirmung besteht aus der abgeschnittenen Bleipyramide Q (Fig. 2), die so aufgestellt ist, dass das den Kristall durchsetzende Strahlenbündel in sie vollständig hineingelangen kann, ohne dass jedoch die an ihrem Boden erregte Sekundärstrahlung den Film zu erreichen vermag.

Der Drehmechanismus[1]).

Der Drehmechanismus soll den Kristall über verschiedene Winkelbereiche wie auch ganz herum mit verschiedenen Geschwindigkeiten völlig gleichmässig drehen können. Im allgemeinen wird lediglich die grösste Geschwindigkeit und derjenige Winkelbereich gebraucht, bei welchem der reflektierte und zur Beobachtung bestimmte Strahlenkegel in den Extremstellungen entweder noch ganz oder auch gar nicht mehr auf dem Film gelangt. Die volle Umdrehung wird nur beim Justieren gebraucht. Die Drehung wurde durch ein von einem Elektromotor angetriebenes Räderwerk bewirkt, dass auf Fig. 5b bei R erkennbar ist. Die spezielle Konstruktion dieses Werkes ist ohne grundsätzliche Bedeutung. Bei dem verwandten Mechanismus betrugen die vollständigen Umdrehungsgeschwindigkeiten 1—6 Minuten.

Um bei anderen Aufgaben für rein qualitative analytische Zwecke einen Apparat von höherer Dispersion als die beschriebene Drehkristallkamera zur Verfügung zu haben, wurde noch ein Festkristallapparat gebaut, der mit derselben Röntgenröhre wie der Drehkristallapparat betrieben wird. Die Anordnung der grossen Messingplatte mit Bleieinlage, Spalt und Kühlung ist ziemlich dieselbe wie bei einem Drehkristallapparat. Fig. 8a zeigt den Einblick in die geöffnete Spektrographentrommel, und Fig. 8b die innere Anordnung von der Seite

[1]) Für die Herstellung und die Konstruktion des Drehmechanismus sagen wir Herrn Mechaniker W. Öhmke, Berlin NW, Luisenstrasse, unsern besten Dank.

gesehen. Für die Kathode wurde an Stelle des fingerhutähnlichen Metallschirmes ein rinnenartiger d hergestellt, in welchen eine lange Wolframspirale eingesetzt wurde. Der Spalt musste noch eine Backe q an der Filmseite erhalten (ebenso wie bei dem früher von uns gebauten Apparat). An Stelle der Bleipyramide Q in Fig. 2, welche die durch

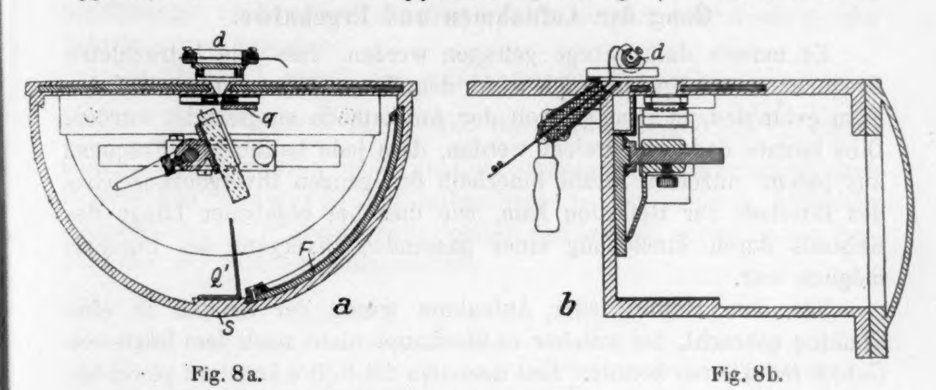


Fig. 8a. Fig. 8b.

den Kristall hindurchgegangenen Strahlen auffängt, tritt der ebene Bleiwinkel Q'.

Im übrigen besteht das Festkristallgehäuse aus zwei Zylinderquadranten, die bei S unter einem ganz flachen Winkel aneinanderstossen, so dass ihre Achsen nahe beieinander zu stehen kommen. Jede der beiden Achsen muss mit dem virtuellen Bild des von dem Kristall bei seinen zwei entgegengesetzt symmetrischen Stellungen gespiegelten Spaltes zusammenfallen. Das Kristallgestell C ist hier einfacher gebaut, was aus der Fig. 9, die das Gestell von der Seite gesehen zeigt, ohne weiteres ersichtlich ist.

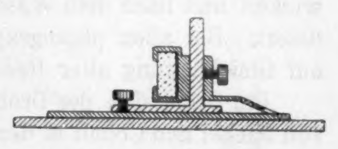


Fig. 9.

Die Vorzüge der hier beschriebenen Apparaturen bestehen vorwiegend in der Bauart der Röhre. Hier sind die Vorteile, die das Erden des Gehäuses und der Kathode und die Anschliessung der Antikathode an die Hochspannung mit sich bringen, möglichst vollständig ausgenutzt. Indem die Kathode direkt an der Spaltwand selbst befestigt wurde, kann die Antikathode beliebig nahe an den Spalt heranrücken, ohne dass der Spalt durch die Wolframzerstäubung verunreinigt wird, was sehr störend zu sein pflegt. Obendrein ist der Schaft für die Einführung der Kathode gespart. Das Volumen der Röhre ist wesentlich

grösser gemacht, als es bei der früher von uns gebauten Apparatur war. Dieser Umstand ist wichtig bei plötzlichen Gasentbindungen, wie sie bei analytischen Arbeiten mit pulverförmigen Substanzen auf der Antikathode häufig auftreten.

Gang der Aufnahmen und Ergebnisse.

Es musste dafür Sorge getragen werden, dass alle betrachteten Frequenzen im Spektrographen in dem Intensitätsverhältnis auf den Film gelangten, in dem sie von der Antikathode ausgestrahlt wurden. Dies konnte dadurch erreicht werden, dass jede betrachtete Frequenz aus jedem einzelnen Strahl innerhalb des ganzen Divergenzbereiches des Büschels zur Reflexion kam, wie dies bei gegebener Länge des Kristalls durch Einstellung einer passenden Divergenz des Büschels möglich war.

Vor dem Beginn jeder Aufnahme wurde der Kristall in eine Stellung gebracht, bei welcher er überhaupt nicht nach dem fraglichen Gebiet reflektieren konnte. Erst nachdem die Röhre konstant geworden war, wurde der Drehmechanismus in Gang gebracht. Bei der Beendigung der Aufnahme wurde wieder der Drehmechanismus zuerst und zwar in einer nicht reflektierenden Stellung des Kristalls arretiert.

Die Röhre wurde mit 1·5 bis 5 Milliamp. und etwa 40 Kilovolt betrieben. Eine Aufnahme erforderte 15 bis 800 Milliampère-Minuten, je nachdem in welche Schwärzungsgebiete man gelangen wollte.

Als Film diente der einfach gegossene Röntgenzahnfilm der Agfa. Er wurde mit Glyzinentwickler genau bei 18·5° 10 Minuten lang entwickelt und nach dem Wässern in saurem Fixiersalz (Agfa) ebensolange fixiert. Bei allen photographischen Operationen wurde aufs strengste auf Gleichhaltung aller Bedingungen geachtet.

Die Dispersion der Drehkristallkamera war so, dass die $K\alpha$-Linien von Nickel und Cobalt in der ersten Ordnung nicht in ihre Komponenten aufgelöst wurden, wohl aber erschienen β_1 und β_2 getrennt. In der zweiten Ordnung waren auch die α-Linien aufgelöst, doch wurden zu photometrischen Schlüssen immer nur Reflexionen der ersten Ordnung verwendet.

Die Filme wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit dem Koch-Goosschen Mikrophotometer photometriert. Zum Vergleich wurde ein Schwärzungsteil photometriert, der im photographischen Laboratorium der Agfa hergestellt und absolut geeicht worden war. Die Photometrierung der Filme ist deswegen mit grösseren Fehlern behaftet als es die Photometrierung von Platten unter gleichen Um-

ständen gewesen wäre, weil die ungewöhnlich langen Filme nicht ganz plan lagen. Ausserdem war die Empfindlichkeit des Photometers in den verschiedenen Schwärzungsbereichen infolge von Proportionalitätsabweichungen des vorhandenen Registrierelektrometers erheblich verschieden. Im folgenden sollen deswegen auch nur diejenigen Photometrierungen als beweisend erachtet werden, die sich auf nahezu gleiche Schwärzungen beziehen.

Die Tabelle 1 enthält die Aufnahmen der Nickel-Cobalt-Legierung 50 : 50. In der dritten Spalte sind die Schwärzungen $\log \cdot \frac{J_0}{J}$ eingetragen. In der vierten Spalte sind die gemessenen Schwärzungen nach Busé[1]) und Bouwers[2]) auf Intensitäten in willkürlichen Einheiten umgerechnet. Die letzten zwei Spalten schliesslich enthalten die Verhältnisse der Strahlungsintensitäten.

Tabelle 1. 50% *Co*, 50% *Ni*.

Nr. der Aufnahme	Linie	Schwärzung	Intensität	Verhältnisse $\frac{Co\,K\alpha}{Ni\,K\alpha}$, $\frac{Co\,K\beta_1}{Ni\,K\beta_1}$	Verhältnisse $\frac{Co\,K\alpha}{Co\,K\beta_1}$, $\frac{Ni\,K\alpha}{Ni\,K\beta_1}$
25	$Co\,K\alpha$	0·40	17·6		
	$Co\,K\beta_1$	0·05	1·8	0·92	9·8
	$Ni\,K\alpha$	0·43	19·2		
	$Ni\,K\beta_1$	0·04	1·4	1·29	13·7
26	$Co\,K\alpha$	0·57	27·8		8·4
	$Co\,K\beta_1$	0·09	3·3	1·09	
	$Ni\,K\alpha$	0·55	26·5		
	$Ni\,K\beta_1$	0·06	2·2	1·50	11·5
28	$Co\,K\alpha$	0·83	48·0		
	$Co\,K\beta_1$	0·11	4·1	1·10	11·5
	$Ni\,K\alpha$	0·78	43·7		
	$Ni\,K\beta_1$	0·09	3·3	1·24	13·5
31	$Co\,K\alpha$	1·38	116·4		20·5
	$Co\,K\beta_1$	0·15	5·7	0·91	
	$Ni\,K\alpha$	1·42	123·9		
	$Ni\,K\beta_1$	0·13	4·8	1·19	26·0
32	$Co\,K\beta_1$	0·50	23·3	1·32	
	$Ni\,K\beta_1$	0·40	17·6		
34	$Co\,K\alpha$	0·31	12·9		
	$Co\,K\beta_1$	0·05	1·8	0·84	7·2
	$Ni\,K\alpha$	0·36	15·4		
	$Ni\,K\beta_1$	0·04	1·4	1·29	11·0

[1]) Busé, Mededeeling Ned. Nat. Ver. Physica 3, 64 (1922).
[2]) Bouwers, Diss., Utrecht 1924.

Zum Vergleich seien zunächst nur die Verhältnisse der nahezu gleich geschwärzten Linien herangezogen (5. Spalte der Tabelle). Hier sind die Messungen am zuverlässigsten. Bestände keine Beeinflussung der Strahlungen der Elemente aufeinander, so müssten bei der Legierung 50 : 50 die Verhältnisse der *CoK*-Linien und der *NiK*-Linien zueinander gleich 1 sein. Wird dagegen die $Ni\,K\beta_1$-Linie merklich absorbiert, so müsste das Verhältnis $Co\,K\beta_1 : Ni\,K\beta_1$ grösser als 1 herauskommen, während man für das Verhältnis $Co\,K\alpha : Ni\,K\alpha$ auch dann nahezu 1 erwarten muss, da die Verstärkung der *Co*-Serie durch die teilweise Absorption der an sich schwachen $Ni\,K\beta$-Linien unbemerkbar sein wird. Die Tabelle zeigt, dass das Intensitätsverhältnis $Co\,K\alpha : Ni\,K\alpha$ im Mittel zu 0·97 herauskommt, während sich für das Verhältnis der entsprechenden β_1-Linien 1·30 ergibt, womit der erwartete Effekt bewiesen ist. Analytisch gesprochen besagt dieses Ergebnis, dass eine Bestimmung des Nickels durch Intensitätsvergleichung der $K\beta_1$-Linien um 6·5 % falsch ausfallen würde (43·5 % *Ni* anstatt 50·0 %).

In Tabelle 2 und 3 sind entsprechend der Tabelle 1 die Ergebnisse der Aufnahmen mit 5 % Nickel in Cobalt und mit reinem Nickel wiedergegeben. Infolge der schnell sich verändernden Empfindlichkeit des Photometers bei höheren Schwärzungen können durch die lineare Interpolation der Kurvenstücke systematische Fehler auftreten; so werden die Verhältnisse zweier verschieden grosser Schwärzungen erst recht sehr unsicher und schwankend ausfallen; ein Vergleich einzelner Zahlen erscheint unter diesen Umständen unstatthaft.

Was sich aus den so erhaltenen Zahlen der Tabelle allgemein entnehmen lässt, ist in Fig. 10 graphisch dargestellt. Als Ordinate wurde das Verhältnis der Intensitäten von $K\alpha : K\beta_1$ aufgetragen und als Abszisse der Wert der Intensität von $K\alpha$ in willkürlichen Einheiten. Wären die Photometrierungen in allen Schwärzungsgebieten und die Umrechnungen auf Strahlungsintensitäten an allen Stellen gleich sicher, so müssten die Verhältnisse $K\alpha : K\beta_1$ konstant herauskommen und in der graphischen Darstellung als gerade Linie parallel zur Abszissenachse erscheinen. Da die Photometrierungen aber und vielleicht auch die auf sie gestützten Umrechnungen mit systematischen Fehlern behaftet sind, so erscheinen diese Linien nach höheren absoluten Intensitäten hin ansteigend. Der Fehler liegt in dem Sinne, dass die starken Intensitäten allemal zu stark eingesetzt werden. Trotz dieser erheblichen Fehler ist aber der Effekt einer Beeinflussung der $K\beta_1$-Linie deutlich erkennbar und auch sein Ansteigen mit abnehmender Konzentration des Nickels in dem absorbierenden Cobalt. Die unterste der

drei geraden Linien enthält das Intensitätsverhältnis $Ni\,K\alpha : Ni\,K\beta_1$ im reinen Metall[1]), die mittlere Linie das Verhältnis in der Legierung 50 : 50 und schliesslich die oberste Linie das Verhältnis in der Legierung 5 : 95.

Tabelle 2. 95% *Co*, 5% *Ni*.

Nr. der Aufnahme	Linie	Schwärzung	Intensität	Verhältnisse[2]) $\frac{Co\,K\alpha}{Co\,K\beta_1}$, $\frac{Ni\,K\alpha}{Ni\,K\beta_1}$
13	$Co\,K\beta_1$	0·66	34·1	
	$Ni\,K\alpha$	0·22	8·6	12·3
	$Ni\,K\beta_1$	0·02	0·7	
14	$Co\,K\beta_1$	1·34	110·3	
	$Ni\,K\alpha$	0·42	18·7	15·6
	$Ni\,K\beta_1$	0·35	1·2	
15	$Ni\,K\alpha$	1·06	71·6	21·7
	$Ni\,K\beta_1$	0·09	3·3	
16	$Ni\,K\alpha$	0·10	3·7	9·3
	$Ni\,K\beta_1$	0·01	0·4	
17	$Ni\,K\alpha$	1·11	77·7	23·6
	$Ni\,K\beta_1$	0·09	3·3	
21	$Co\,K\alpha$	0·87	51·7	14·0
	$Co\,K\beta_1$	0·10	3·7	
22	$Co\,K\alpha$	1·01	66·0	13·7
	$Co\,K\beta_1$	0·13	4·8	
23	$Co\,K\alpha$	0·62	31·2	8·4
	$Co\,K\beta_1$	0·10	3·7	

Tabelle 3. Reines *Ni*.

Nr. der Aufnahme	Linie	Schwärzung	Intensität	Verhältnis $\frac{Ni\,K\alpha}{N\,K\beta_1}$
35	$Ni\,K\alpha$	1·60	159·3	20·5
	$Ni\,K\beta_1$	0·20	7·8	
37	$Ni\,K\alpha$	1·17	85·4	17·8
	$Ni\,K\beta_1$	0·13	4·8	
38	$Ni\,K\alpha$	0·23	9·1	8·3
	$Ni\,K\beta_1$	0·03	1·1	

[1]) Mangels genügend zahlreicher Aufnahmen an reinem Nickel sind auch die am 95%igen und am 50%igen Cobalt gefundenen Werte in diese Kurve aufgenommen.

[2]) Die α_1- und α_2-Linien sind stets ungetrennt photometriert.

Es ist zu erwarten, dass der beobachtete Effekt bei der Betrachtung von L-Serien zweier um zwei Ordnungszahlen verschiedener Elemente noch verstärkt erscheint, da die β-Linien im Vergleich zu den α-Linien in der L-Serie viel stärker als in der K-Serie sind.

Für die analytische Verwendung der Röntgenspektroskopie erscheint es danach geraten, die Analysensubstanz mit einem anderen Medium verdünnt auf die Antikathode zu bringen, damit die Wechselwirkung jeder einzelnen Atomart mit dem verdünnenden Medium gross ist im Vergleich zu der Wechselwirkung der Atomarten der Analysensubstanzen untereinander. Dabei ist nur erforderlich, dass das Verdün-

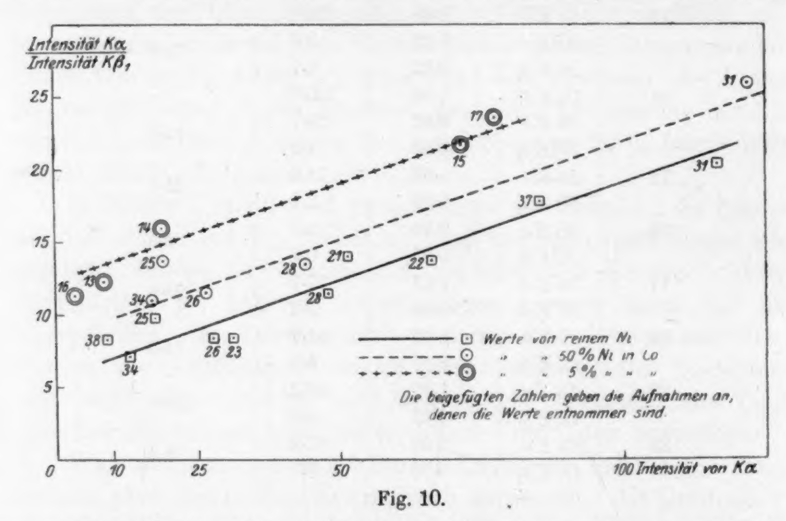


Fig. 10.

nungsmittel die Strahlung aller in der Analysensubstanz vorhandenen Elemente in nahezu gleicher Weise schwächt oder verstärkt.

Schliesslich kann noch die Eindringungstiefe der Elektronen, die von der verwandten Betriebsspannung abhängig ist, für die Grösse des hier verwandten Absorptionseffektes eine Rolle spielen. Bei der kleinsten Eindringungstiefe wäre der kleinste Effekt zu erwarten. Da man aber aus den früher genannten Gründen eine gewisse Höhe der Betriebsspannung halten muss, so könnte sich vielleicht für die Herstellung quantitativ aus wertbarer Röntgenspektrogramme ein Optimum der Betriebsspannung ergeben.

Der grosse Drehkristallspektrograph wurde auf Kosten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erbaut, die damit diese ganze Arbeit erst ermöglicht hat.

Wichtig war ferner für das Gelingen der Arbeit die Unterstützung der Agfa. Das gesamte photographische Material wurde uns von dieser Seite zur Verfügung gestellt.

Der Osram G. m. b. H. und zwar der Studiengesellschaft und der A-Fabrik danken wir für die Überlassung von Wolfram-Glühdrähten.

Der Firma Schmidt und Hänsch, Berlin, insbesondere Herrn Bechstein, danken wir für die Herstellung der publikationsfähigen Zeichnungen.

Herrn Professor Dr. Bodenstein sagen wir für sein Interesse an unserer Arbeit und für Überlassung der Institutsmittel unsern ergebenen Dank.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen. I.

Von

N. A. Puschin und J. V. Grebenschtschikow.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 9. 25.)

Während die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Drucke in Systemen, die aus einer Komponente bestehen, der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war, ist der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen bisher nur dürftig untersucht worden. Bis 1912 bestanden nur einzelne verstreute Versuche über die Löslichkeit einiger Stoffe bei verschiedenen Drucken, wie die Untersuchungen von Sorby[1]), Braun[2]), Stakelberg[3]), Cohen[4]) und anderen. Über den eutektischen Punkt, den wichtigsten Punkt der Löslichkeitskurve der einfacheren binären Systeme, war nur die Tatsache bekannt, dass die Kristallisationstemperatur der eutektischen Mischung von Naphthalin mit Diphenylamin[5]) bei einem Ansteigen des Druckes von 1 bis 23·2 Atmosphären von 32·45° auf 33·12° anwächst, d. h. um 0·67°. Wie die eutektische Kurve bei einer weiteren Druckerhöhung verläuft, und ob sich dabei die Konzentration der eutektischen Mischung ändert, blieb vollkommen unbekannt. Roozeboom[6]) charakterisierte treffend die Lage mit den Worten: „Unser Wissen auf diesem Gebiete ist gleich Null.“

Im Jahre 1912 untersuchten die Verfasser der vorliegenden Abhandlung mittels der pyrometrischen Methode[7]) den Lauf der eutektischen Kurve für die binären Systeme: Urethan-Diphenylamin, Urethan-

---

1) Proc. Roy. Soc. **12**, 538 (1863); Phil. Mag. **27**, 145 (1864).

2) Wied. Ann. **30**, 250 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 258 (1887).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 337 (1896).

4) E. Cohen und L. Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909); E. Cohen, Katsuji Inouye und C. Euwen, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1911).

5) Roloff, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 325 (1895).

6) Die heterogenen Gleichgewichte, S. 423.

7) N. Puschin und J. Grebenschtschikow, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**, 112, 244 (1912).

p-Nitroanisol und Natrium-Quecksilber bis zu den Drucken von 3000 bis 4000 kg/cm² und zeigten, dass die Zusammensetzung der eutektischen Mischung vom Drucke abhängig ist. Ausserdem gelang der experimentelle Beweis, dass sich mit der Druckänderung auch die Kristallisationsfolge der Stoffe, die an der Mischung teilnehmen, ändert, ein Umstand, der auch für die Geophysik von Interesse ist.

Theoretische Betrachtungen.

Die Theorie erlaubt die Bestimmung der Richtung der eutektischen Kurve, welche die Änderung der Temperatur und Konzentration der eutektischen Mischung mit der Änderung des Druckes anzeigt.

Wie bekannt, wird die Beziehung zwischen dem Drucke p, der Temperatur T, der Konzentration c der gesättigten Lösung, der Änderung des Volumens Δv beim Schmelzen, und der Kristallisationswärme oder Lösungswärme Q durch die thermodynamischen Gleichungen von Clausius-Clapeyron, van 't Hoff und van Laar ausgedrückt.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta v}{Q}. \tag{1}$$

$$\frac{d \ln c}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}. \tag{2}$$

$$\frac{d \ln c}{dp} = -\frac{\Delta v}{RT}. \tag{3}$$

Die letzte Gleichung folgt aus den zwei ersten, so dass wir eigentlich nur zwei Gleichungen haben, die die Verhältnisse zwischen den oben angeführten Grössen regeln. Da sich längs der eutektischen Kurve gleichzeitig alle drei Gleichgewichtsfaktoren, d. h. der Druck, die Temperatur und die Konzentration ändern, so bestimmt jede von den oben angeführten Gleichungen für sich noch nicht die Lage der eutektischen Kurve im Raumdiagramm. Doch kam Roozeboom[1]) durch die Analyse der Gleichung zu folgenden Betrachtungen qualitativen Charakters über die Schmelztemperatur und die Konzentration der eutektischen Mischung bei der Druckänderung. Da Q, die Wärme, welche nötig ist, c Molekeln des Stoffes A, und $1-c$ Molekeln des Stoffes B zu einer eutektischen Mischung zu schmelzen, immer positiv ist, wie das auch bei reinen Stoffen der Fall ist, während Δv, die Volumänderung beim Schmelzpunkt dieser Mischung, sowohl positiv als auch negativ sein kann, so folgt aus der Gleichung (1), dass die Schmelztemperatur einer eutektischen Mischung mit der Druckerhöhung wächst

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte, S. 424.

oder fällt, je nachdem die eutektische Mischung unter Volumvergrösserung oder Volumverminderung schmilzt. Das Letztere $\left(\frac{dT}{dp}\text{ negativ}\right)$ ist der Fall bei einigen Kryohydraten, das Erstere $\left(\frac{\Delta T}{dp}\text{ positiv}\right)$ bei den meisten organischen Eutektika.

In Fig. 1 sollen AC und BC die Löslichkeitskurven für die Stoffe A und B unter dem Drucke p darstellen und C den eutektischen Punkt (Durchschnitt t, c). Vorausgesetzt, dass beide Stoffe unter Ausdehnung schmelzen, aber dass die Derivation $\frac{dT}{dp}$ für A grösser ist als für B, werden dann A_1C_1, A_2C_2, ... und B_1C_1, B_2C_2 ... usw. die Löslichkeits-

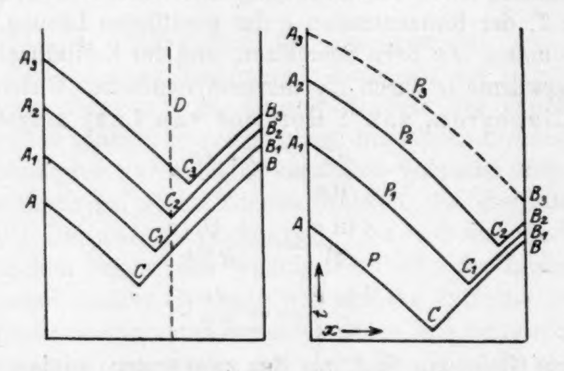


Fig. 1. Fig. 2.

kurven für die Drucke p_1, p_2 ... usw. sein. Wenn wir als erste Annäherung annehmen, dass diese Linien den Linien AC und BC parallel sind, so ist aus der Fig. 1 ersichtlich, dass der eutektische Punkt mit der Druckvergrösserung immer mehr nach rechts rückt und dass sich die eutektische Mischung an B bereichern wird. Daraus folgt, dass sich die **Zusammensetzung der eutektischen Mischung bei der Druckerhöhung so ändert, dass sich die Mischung an demjenigen Stoffe bereichert, welcher die kleinere Derivation $\frac{dt}{dp}$ hat.** Diese Regel gilt auch in dem Falle, wenn eine oder beide Komponenten unter Volumvergrösserung schmelzen.

Aus der obigen Regel folgt ein interessanter Schluss: Wenn eine Flüssigkeitsmischung mit dem Punkt D charakterisiert ist und c Moleküle A, sowie $1 - c$ Moleküle B enthält, so wird sich bei einer Temperaturerniedrigung unter dem Druck p aus der Mischung die Komponente

B ausscheiden. Beim Drucke p_2 kristallisiert schon nicht mehr die Komponente B rein, sondern gleichzeitig A und B. Endlich wird sich unter dem Drucke p_3 nur die Komponente A ausscheiden. Durch Druckerhöhung kann man also in binären Systemen von der Löslichkeitskurve des Stoffes B mit der kleineren Derivation $\frac{dt}{dp}$ über den eutektischen Punkt auf die Löslichkeitskurve des Stoffes A mit der grösseren Derivation $\frac{dt}{dp}$ gelangen. Aus diesem Beispiel ist der grosse Einfluss des Druckes auf die Kristallisationsfolge der Stoffe, die die Mischung bilden, klar ersichtlich.

Es muss immerhin bemerkt werden, dass die Linien A_1C_1 und B_1C_1 den Linien AC und BC nicht vollkommen parallel sind, und dass sich mit der Druckerhöhung beide Paare immer mehr von der parallelen Richtung entfernen. Nehmen wir an, dass die Derivation $\frac{dt}{dp}$ für die eine Komponente (z. B. A) grösser ist, als für die andere, und dass die andere Komponente B bei keiner Temperatur und unter keinem Drucke allotropische Modifikationen bildet. Wenn wir annehmen, dass die Löslichkeitskurven unter verschiedenen Drucken untereinander parallel bleiben, kommen wir bei einem genügend grossen Druck immer zu einer solchen Lage, dass die Löslichkeitskurve des Stoffes A nirgends die Löslichkeitskurve des Stoffes B schneidet, was aber dem Begriffe eines binären Systems widerspricht. Ausserdem müsste die Komponente B, wie aus Fig. 2 ersichtlich, unter demselben Drucke p_3 zwei Schmelzpunkte haben: einen B_3, der für den reinen Stoff bestimmt wird und den anderen B_3, der aus dem Zustandsdiagramm des binären Systems folgt, was ebenfalls unmöglich ist.

Nehmen wir an, dass die Formel van 't Hoffs für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung $K = \frac{RT^2}{w}$ für alle möglichen Drucke gültig ist, so kommen wir zu demselben Endresultat. In die Formel treten nur die Temperatur und die latente Schmelzwärme ein. Wie die Untersuchungen Bridgmans[1]) gezeigt haben, wächst die Schmelzwärme w für die meisten Stoffe mit der Druckerhöhung nur verhältnismässig wenig, während sie sich für einige Stoffe sogar vermindert. Der Schmelzpunkt T hingegen vergrössert sich sehr bedeutend bei der weitaus grössten Menge der Stoffe. Daraus folgt, dass sich mit der Druck-

[1]) Physik. Review **3**, 126 (1914); **6**, 1 (1915); Proc. Amer. Acad. **51**, 55 (1915); **51**, 581 (1916); **52**, 91 (1916).

erhöhung der Wert für K fortwährend vergrössern wird, und deswegen werden sich die Linien $A_1 C_1$ und $B_1 C_1$ immer mehr von der mit AC parallelen Richtung entfernen. Diese Ablenkung von der parallelen Richtung wird bei derjenigen Komponente schärfer ausgeprägt sein, welcher die grössere Derivation $\frac{dt}{dp}$ entspricht, wenn sich der Wert für w mit der Druckerhöhung relativ gleichmässig für beide Stoffe, die die Mischung zusammensetzen, ändert. In jedem Fall kann der vollkommen eindeutige Satz ausgesprochen werden, dass sich die Löslichkeitskurven ein und desselben Stoffs mit der Druckerhöhung immer mehr von der einander parallelen Richtung entfernen.

Um die obigen Sätze experimentell zu kontrollieren, wurde beschlossen, die Koordinaten t, p, c für eine eutektische Mischung und für den Punkt D (Fig. 1) einer der Löslichkeitskurven zu bestimmen. Dabei wurde die von uns ausgearbeitete[1]) pyrometrische Methode benutzt. Das Prinzip dieser Methode besteht in der Bestimmung der Abkühlungskurve, wie sie gewöhnlich unter atmosphärischen Druck angewendet wird, und die wir auf das Gebiet der hohen Drucke übertragen haben. Die Methode blieb dieselbe, wie sie in der letzten Arbeit beschrieben wurde.

Urethan-Diphenylamin.

Zur Untersuchung wurde das System Urethan-Diphenylamin gewählt. In diesem System ist die Differenz in den Derivationen $\frac{dt}{dp}$ für beide Stoffe sehr beträchtlich, sowohl unter atmosphärischem Druck, als auch unter höheren Drucken, wie das aus der Tabelle 1 ersichtlich ist.

Tabelle 1.

P kg/cm²	$\frac{dt}{dp}$ Diphenylamin	Urethan	p-Nitranisol
1	0·0277	0·0103	0·0234
500	0·0261	0·0092	0·0224
1000	0·0246	0·0082	0·0213
1500	0·0230	0·0070	0·0205
2000	0·0215	0·0051	0·0195

[1]) N. Puschin und J. Grebenschtschikow, Zeitschr. f. physik. Chemie 113, 57 (1924).

Aus diesem Grunde war bei diesem System eine beträchtliche Verschiebung des eutektischen Punktes längs der Konzentrationsachse zu erwarten. Die Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur des reinen Urethans und Diphenylamins vom Drucke wurde von uns früher bestimmt[1]).

In der folgenden Tabelle sind die Werte angeführt, die durch Interpolation der experimentell bestimmten Daten erhalten wurden. Die Werte für Diphenylamin bei 2000 kg/cm² übersteigenden Drucken wurden nach den Dafen Bridgmans[2]) berechnet.

Tabelle 2.

Druck kg/cm²	Kristallisationstemperatur		
	Urethan	Diphenylamin	*p*-Nitranisol
1	48·3	53·2	52·5
450	52·5	65·4	62·7
750	55·2	73·0	
1050	57·9	80·7	76·1
1550	61·5	92·5	86·2
1750	62·8	96·8	
2050	64·8	104·1	96·1
2550	66·4	114·9	105·5
2750	67·6	119·3	
3050	69·4	125·7	114·1
3550	72·0	135·8	
4050	74·8	145·7	

Unter atmosphärischem Drucke wird das Diagramm t, c für das System Diphenylamin-Urethan durch zwei Gerade ausgedrückt, die sich im eutektischen Punkte schneiden. Wie aus der folgenden Tabelle und aus Fig. 5, S. 286 ersichtlich, entspricht der eutektische Punkt einer Konzentration von 39 Molprozent Diphenylamin und einer Temperatur von 32·2°. Die Anwesenheit einer eutektischen Kristallisation bei allen untersuchten Konzentrationen deutet darauf hin, dass feste Lösungen von einer irgendwie merklichen Konzentration im System nicht vorkommen.

Das Gleichgewicht für Drucke, die grösser sind als der atmosphärische Druck, wurde bei zwei Mischungen untersucht: bei der eutektischen Mischung und bei einer Mischung mit 15 Molprozent Diphenylamin. Von der ersten Mischung wurden 8 g, von der zweiten 5·83 g

[1]) N. Puschin und J. Grebenschtschikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 57 (1924).

[2]) Physik. Review **3**, 170 (1914).

Tabelle 3.

Gehalt der Mischung an Diphenylamin in Molprozent	Temperatur in Grad		Dauer der eutektischen Kristallisation für 1 g Substanz in Min.
	der Ausscheidung der ersten Kristalle	der eutektischen Kristallisation	
0	48·3	—	—
15	42·0	32·2	2·0
28	35·8	32·2	2·6
34	34·0	32·2	3·8
39		32·2	—
45	34·4	32·2	5·3
50	36·6	32·2	—
67	41·6	31·4	—
80	45·5	30·4	2·0
90	48·9	28·4	1·0
100	53·2	—	—

genommen. Mittels eines Registrierapparates wurden photographisch die Abkühlungskurven für verschiedene Drucke bis 4050 kg/cm² aufgenommen. In Fig. 3 und 4 sind die photographischen Aufnahmen der Abkühlungskurven abgebildet.

Zum besseren Verständnis beider Figuren muss hervorgehoben werden, dass man sich bei binären Systemen nicht desjenigen Mittels zur Auslösung der Kristallisation bedienen kann, das wir in der ersten Arbeit für reine Stoffe vorgeschlagen haben, d. h. eine zeitweilige Druckerhöhung. Nachdem sich nämlich eine gewisse Menge Kristalle ausgeschieden hat bei einer Temperatur und einem Drucke, die nicht den Versuchsbedingungen entsprechen, werden wir bei der Rückkehr zum normalen Druck eine bis zu einem gewissen Masse veränderte Zusammensetzung der flüssigen Phase haben und infolgedessen wird die Kristallisationstemperatur etwas niedriger sein, als die normale. Deshalb wurde dieses Mittel bei der Untersuchung binärer Systeme nicht angewandt. Leider führte die Nichtanwendung des Rührens und die Unmöglichkeit des Impfens, wie zu erwarten war, zu einer Unterkühlung, die aus den Abkühlungskurven klar zu ersehen ist. Deswegen sind die erhaltenen Temperaturwerte für den Anfang der Kristallisation etwas niedriger als die wirklichen. So gab die Bestimmung der Ausscheidungstemperatur der ersten Kristalle für die Mischung II bei $p = 1$ Atmosphäre ausserhalb der Bombe den Wert 42·0° und in der Bombe unter gleichem Druck 39·8° und für die Mischung I (eutektische Mischung) ausserhalb der Bombe 32·2° und in der Bombe ohne Rühren 30·1°. Die Unterkühlung betrug demnach in beiden Fällen etwa 2°.

I. Die eutektische Mischung.

Die Resultate, die auf Grund der Abkühlungskurven erhalten wurden (Fig. 3), sind in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Druck kg/cm²	Temperatur in Grad der Ausscheidung der ersten Kristalle t_1	Temperatur in Grad der eutektischen Kristallisation t_2	$t_1 - t_2$ Grad
1	32·0	32·0	0
450	39·1	37·7	1·4
750	45·5	41·6	3·9
1050	51·6	45·3	6·3
1550	60·9	50·0	10·9
1750	65·8	52·0	13·8
2050	72·1	54·3	17·8
2550	76·1	57·5	18·6
2750	78·0	58·1	19·9

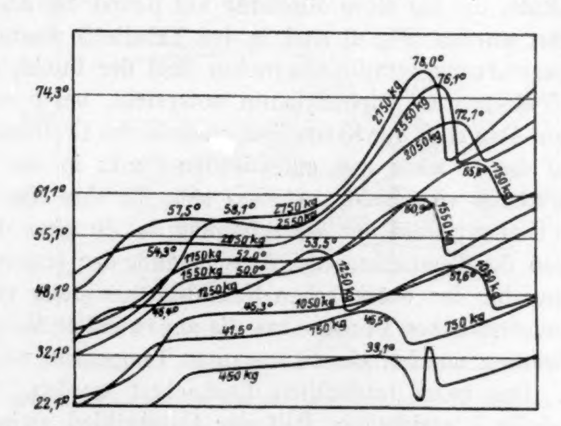


Fig. 3. Die Abkühlungskurven der Mischung von Urethan + Diphenylamin (39 Molprozent) bei verschiedenen Drucken.

Die Abkühlungskurve bei $p = 1$ Atmosphäre zeigt nur einen Haltepunkt bei der eutektischen Temperatur 32·2°, bei welcher die ganze Mischung vollkommen kristallisiert. Bei dieser Temperatur hat demnach die eutektische Mischung die gleiche Zusammensetzung wie die angewendete. Bei $p = 750$ kg/cm² kann man schon klar ersehen, dass die Anfangstemperatur der Kristallisation nicht mit der eutektischen zusammenfällt. Mit der weiteren Erhöhung des Druckes, wie aus Fig. 3 und Tabelle 4 leicht ersichtlich, wächst die Differenz zwischen der Temperatur des Kristallisationsbeginns und des Kristallisationsendes

fortwährend. So beträgt der Unterschied bei 1050 kg/cm² 6·3°, bei 1750 kg/cm² 13·8° und bei 2750 kg/cm² erreicht er den beträchtlichen Betrag von 19·9°. Mit der Druckänderung wächst demnach die Differenz zwischen der Zusammensetzung der angewandten und eutektischen Mischung. Hierbei wäre zu bemerken, dass die Kristalle, die sich bei Beginn des Kristallisationsprozesses abscheiden, nicht aus Urethan, sondern aus Diphenylamin bestehen. Das folgt schon daraus, dass z. B. beim Druck von 1750 kg/cm² und höher der Anfang des Kristallisationsintervalls der Mischung, obwohl eine Unterkühlung kaum zu umgehen ist, dennoch höher liegt als die Kristallisationstemperatur des reinen Urethans, welcher sich demnach auch nach Anfang der Kristallisation in der flüssigen Phase befindet.

II. Die Mischung: 85 Molprozent Urethan + 15 Molprozent Diphenylamin.

Die Resultate, die für diese Mischung auf Grund der Abkühlungskurven erhalten wurden (Fig. 4) sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Im Temperaturkonzentrationsdiagramm liegt der Punkt, der einer Menge von 15 Molprozent Diphenylamin entspricht, bei $p = 1$ Atmosphäre auf dem Aste AE, der Kristallisationslinie des Urethans. Wenn eine Erhöhung des Druckes den eutektischen Punkt in der Richtung des reinen Urethans verschiebt, so muss sich für eine Mischung mit 15 Molprozent Diphenylamin mit der Erhöhung des Druckes der Unterschied zwischen der Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle und der Temperatur der eutektischen Kristallisation stetig verringern. Bei einem genügend hohen Druck muss die angewendete Mischung zur eutektischen werden und bei einer konstanten Temperatur vollkommen kristallisieren. Das kann tatsächlich beobachtet werden. Wie aus Fig. 4 und Tabelle 5 ersichtlich, fällt der Unterschied zwischen der Temperatur der Anfangs- und Endkristallisation von 9·7° bei atmosphärischem Druck auf 1° bei einem Druck von 1050 kg/cm². Bei einem Druck von etwa 1300 kg/cm² wird die angewandte Mischung zur eutektischen. Bei einer weiteren Erhöhung des Druckes muss der Punkt des Diagramms, der einem Gehalt von 15 Molprozent Diphenylamin entspricht, sich schon auf dem Diphenylaminast befinden. Von nun an muss der Unterschied zwischen der Temperatur der Anfangs- und Endkristallisation mit dem Druck wachsen. Die primär gebildeten Kristalle müssen jetzt aus Diphenylamin bestehen. Leider ist auf den Abkühlungskurven (Fig. 4) diese Kristallisation des Diphenylamins bei einem 2000 kg/cm² übersteigenden Druck nicht verzeichnet, erstens

Tabelle 5.

Druck kg/cm²	Temperatur in Grad der Ausscheidung der ersten Kristalle t_1	Temperatur in Grad der eutektischen Kristallisation t_2	$t_1 - t_2$ Grad
1	39·8	30·1	9·7
450	43·2	37·1	6·1
750	44·8	41·7	3·1
1050	47·4	46·4	1·0
1550	50·4	51·6	1·2
1750	—	53·3	—
2050	—	55·6	—
2550	—	59·4	—
3050	—	61·6	—
3550	—	66·2	—
4050	—	69·2	—

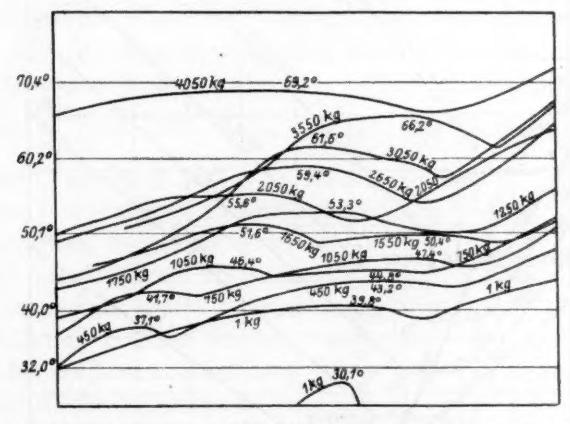


Fig. 4. Die Abkühlungskurven der Mischung von Urethan + Diphenylamin (15 Molprozent) bei verschiedenen Drucken.

aus dem Grunde, weil die Ausscheidung der ersten Kristalle in der Nähe der eutektischen Konzentration überhaupt schwer zu verfolgen ist infolge der unausweichlichen Unterkühlung, und zweitens deswegen, weil die Registrierung irrtümlicherweise zu spät und unterhalb der Temperatur des Kristallisationsbeginns begonnen wurde.

Die erhaltenen Resultate erlauben eine quantitative Bestimmung der Veränderungen in der Zusammensetzung der eutektischen Mischung bei einer Änderung des Druckes. In allen Versuchen waren bekannt: 1. die Zusammensetzung der flüssigen Phase; 2. die Kristallisationstemperatur der reinen Komponenten; 3. die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle; 4. die Temperatur der eutektischen Kristallisation.

Tragen wir alle diese Grössen in das Diagramm ein (Fig. 5) und ziehen, als erste Annäherung Gerade durch die Punkte, die der Kristallisationstemperatur der reinen Komponenten und den Temperaturen der Ausscheidung der ersten Kristalle entsprechen. Wenn wir diese Geraden bis zum Schnittpunkt mit der korrespondenten Geraden der eutektischen Temperatur verlängern, werden wir für die verschiedenen

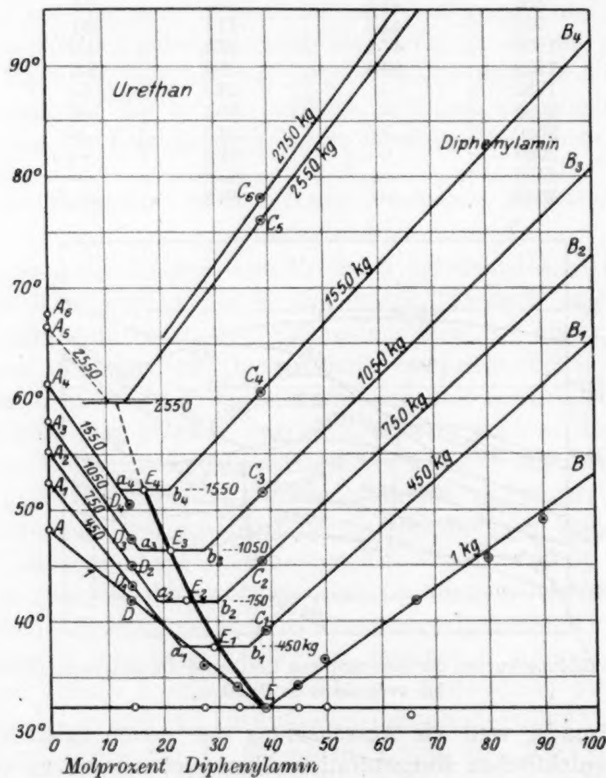


Fig. 5. Das Zustandsdiagramm des binären Systems Urethan + Diphenylamin bei verschiedenen Drucken.

Drucke eine Reihe von Diagrammen t, c erhalten: A_1a_1, B_1b_1, A_2a_2, B_2b_2.... Auf diesen Diagrammen erhalten wir an Stelle der eutektischen Punkte die eutektischen Geraden a_1b_1, a_2b_2, a_3b_3 ... und zwar deswegen, weil der Versuch, wie oben angeführt, nicht die wahren, sondern die bis zu einem gewissen Masse unterkühlten Werte für die Punkte C_1, C_2 ... und D_1, D_2 ergibt. In Wirklichkeit liegen die Punkte C_1, C_2 ... und D_1, D_2 auf dem Diagramm etwas höher, als es der Ver-

such ergab, und die korrespondenten eutektischen Punkte liegen zwischen den Punkten a_1 und b_1, a_2 und b_2 usw. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegen die eutektischen Punkte in der Nähe der Mitte dieser Geraden. Wenn wir die Kurve durch die Mitte der Geraden $a_1 b_1$, $a_2 b_2 \ldots$ ziehen, bekommen wir die Linie $E E_1 E_2 E_3 E_4$, welche mit einer genügenden Genauigkeit die Veränderung der Konzentration der eutektischen Mischung von Urethan und Diphenylamin bei einer Änderung des Druckes von 1 bis 1550 kg/cm² anzeigt. Aus der Zeichnung ist ersichtlich, dass die Konzentration der eutektischen Mischung, während sie unter atmosphärischem Druck 39 Molprozent Diphenylamin enthält, bei 1550 kg/cm² auf 17 Molprozent fällt, d. h. um 22 Molprozent. Auf diese Weise wird es klar, dass eine Druckänderung zur Verschiebung des eutektischen Punktes längs der Konzentrationsachse führt oder mit anderen Worten, dass sich mit der Druckänderung stetig die Zusammensetzung der eutektischen Mischung ändert. In vollkommener Übereinstimmung mit der Theorie hat sich der eutektische Punkt im Sinne derjenigen Komponente verschoben, die eine kleinere Derivation $\frac{dt}{dp}$ hat, d. h. in der Richtung des Urethans.

Aus den Tabellen 4 und 5 ist ersichtlich, dass die Werte für die eutektischen Temperaturen in beiden Bestimmungsreihen untereinander etwas verschieden sind, doch ist der Unterschied nicht grösser als 1·9°. Da die niedrigeren Werte infolge der Unterkühlung erhalten wurden, so wurden bei der Zusammenstellung der Tabelle 6 die höheren Werte verwendet. Doch sind auch die letzteren etwas niedriger als die wirklichen Werte. Der Unterschied muss mit der Menge der eutektischen Mischung wachsen, doch ist dieser Fehler bei jeder Arbeitsmethode fast unausweichlich. In der folgenden Tabelle 6 sind die Koordinaten p, t, c der eutektischen Kurve des Systems Urethan + Diphenylamin für Drucke von 1 bis 1550 kg/cm² gegeben.

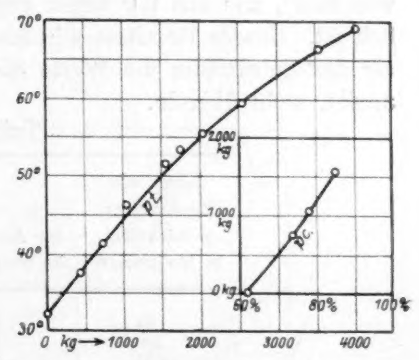


Fig. 6. Die p,t- und p,c-Kurven der eutektisch. Misch. von Urethan + Diphenylamin.

Die Koordinaten p, t für höhere Drucke sind in der Tabelle 5 gegeben. Graphisch ist die Kurve t, c in Fig. 5 (EE_4) und die Kurven p, t und p, c in Fig. 6 dargestellt.

Tabelle 6.

Druck kg/qcm	Temperatur in Grad	Konzentration an Diphenylamin in Molprozent
1	32·2	39
450	37·7	30
750	41·7	26
1050	46·4	21·5
1550	51·6	17·5

III. Das System Urethan + *p*-Nitranisol.

61 Molprozent Urethan + 39 Molprozent *p*-Nitranisol.

Infolge des bedeutenden Unterschiedes in der Derivation $\frac{dt}{dp}$ für Urethan und *p*-Nitranisol (vgl. die Tabelle 1) war zu erwarten, dass auch bei diesem System die Verschiebung des eutektischen Punktes längs der Konzentrationsachse mit der Druckerhöhung eine bedeutende sein werde. Der Versuch bestätigte die Erwartung vollkommen.

Unter Atmospärendruck besteht das *t*, *c*-Diagramm für das System Urethan + *p*-Nitranisol aus zwei Geraden, die sich im eutektischen Punkte schneiden. Der eutektische Punkt entspricht einer Konzentration von 36·5 Molprozent *p*-Nitranisol und einer Kristallisationstemperatur von 34·2°, wie aus der unten gegebenen Tabelle 7 und Fig. 8 ersichtlich ist. Unsere Resultate stimmen mit denjenigen Mascarellis[1]), der für das Eutektikum die Werte 36·5 Molprozent *p*-Nitranisol und 33·2° angibt, wohl überein.

Tabelle 7.

Gehalt der Mischung an *p*-Nitranisol in Molprozent	Temperatur in Grad	
	der Ausscheidung der ersten Kristalle	der eutektischen Kristallisation
0	48·3	—
10	43·8	31·0
25	37·9	34·0
28	37·2	34·2
33	35·6	34·2
38	34·8	34·3
45	36·7	34·2
50	38·0	34·2
62	41·5	34·1
85	48·0	32·0
100	52·6	—

[1]) Gazzetta Chimica Italiana **39**, I, 280 (1909).

Die eutektische Kristallisation zeigte sich bei allen untersuchten Mischungen von Urethan mit *p*-Nitranisol, was als ein Beweis dient, dass im System feste Lösungen in einer irgendwie merklichen Menge nicht vorkommen.

Bei Untersuchungen unter Drucken, die den atmosphärischen übersteigen, wurde eine Mischung von 61 Molprozent Urethan und 39 Molprozent *p*-Nitranisol verwendet. Die Abkühlungskurven, die auf photographischem Wege mittels eines Registrierpyrometers festgehalten wurden, sind in Fig. 7 abgebildet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Kristallisationstemperaturen des reinen Urethans und *p*-Nitranisols sind in der Tabelle 2 (S. 281) gegeben.

Unter atmospärischem Druck scheidet eine Mischung von 39 Molprozent *p*-Nitranisol ausserhalb der Bombe die ersten Kristalle bei

Tabelle 8.

Druck kg/cm²	Temperatur in Grad: der Ausscheidung der ersten Kristalle t_1	Temperatur in Grad: der eutektischen Kristallisation t_2	$t_1 - t_2$ Grad
1	35·0	34·2	0·8
450	?	39·4	—
1050	?	44·5	—
1550	51·6	49·0	2·6
2050	59·4	52·7	6·7
2550	78·1	57·9	20·2
3050	85·6	61·6	24·0

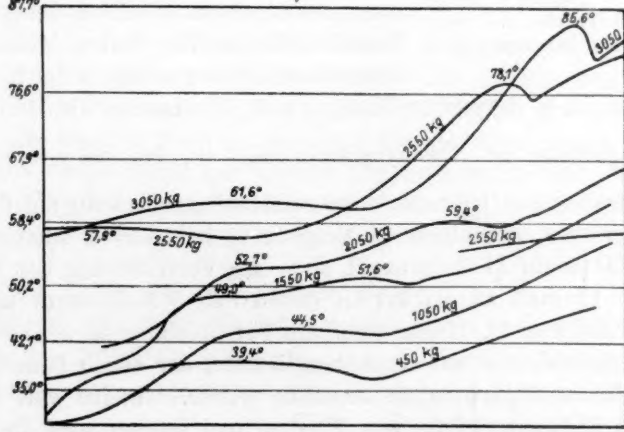


Fig. 7. Die Abkühlungskurven der Mischung von Urethan + *p*-Nitranisol (39 Molprozent) bei verschiedenen Drucken.

35·0° aus, was sehr nahe dem eutektischen Punkte ist ($t = 34{\cdot}2°$). Bei den Bestimmungen innerhalb der Bombe zeigte sich, dass bei den Drucken von 450 kg und 1050 kg infolge von Unterkühlung ein Unterschied zwischen der Anfangs- und End(eutektischen)-Kristallisation noch sehr schwer zu bemerken ist, aber schon bei 1550 kg ist es trotz Unterkühlung vollkommen klar, dass diese Temperaturen nicht zusammenfallen. Bei diesem Druck beträgt der Unterschied 2·6, wächst bei 2050 kg auf 6·7°, um beim Drucke von 3050 kg den hohen Wert von 24° zu erreichen. Es muss hier hervorgehoben werden, dass die ersten Kristalle, die sich bei 3050 kg und 2550 kg ausscheiden, entsprechend den Temperaturen 85·6° bzw. 78·1°, nicht aus Urethan bestehen können, das sogar in reinem Zustand bei diesen Temperaturen flüssig ist (vgl. Tabelle 2). Schon daraus folgt, dass sie aus p-Nitranisol bestehen müssen.

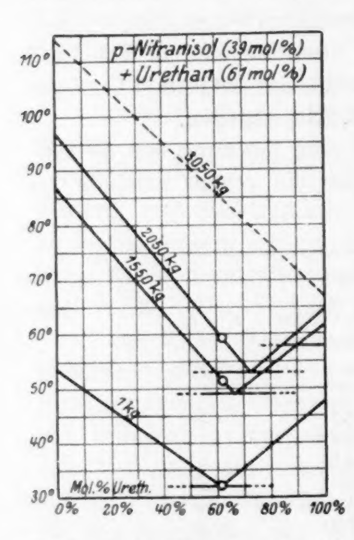


Fig. 8. Zustandsdiagramm des binären Systems Urethan + p-Nitranisol (39 Molprozent) bei verschiedenen Drucken.

Wenn man auf Grund der Zahlen der Tabelle 8 ein Diagramm nach Muster desjenigen für die eutektische Mischung Urethan + Diphenylamin zeichnet, so sieht man (Fig. 8), dass auch beim System Urethan + p-Nitranisol bei Druckvergrösserung eine deutliche Verschiebung des eutektischen Punktes längs der Konzentrationsachse wahrnehmbar ist. Diese Verschiebung erfolgt in der Richtung des Urethans, d. h. derjenigen Komponente, für welche die Derivation $\frac{dt}{dp}$ relativ geringer ist. Das Diagramm zeigt an, dass bei $p = 1550$ kg die Konzentration des Urethans in der eutektischen Mischung auf 64 Molprozent anwächst (gegenüber 61 Molprozent bei $p = 1$ Atmosphäre) und bei 2050 kg auf 71 Molprozent, d. h. die Verschiebung des Eutektikums dem Urethan zu beträgt im ersten Fall 3 Molprozent und im zweiten 10 Molprozent. Diese sichtbare Verschiebung ist dennoch geringer, als die wahre — aus demselben Grunde, der schon beim Eutektikum Urethan + Diphenylamin erwähnt wurde. Infolge von Unterkühlung bei Nichtanwendung von Mischen und Impfen wird die Temperatur der Anfangskristallisation immer niedriger erhalten, als ihr

wahrer Wert ist, und diese Tatsache führt bei der graphischen Darstellung zu einer Verkleinerung der Verschiebung des eutektischen Punktes. Es ist deshalb zweifellos, dass die wirklichen Verschiebungen des eutektischen Punktes längs der Konzentrationsachse grösser sind als diejenigen, die im Diagramm erhalten wurden.

Die Kurve p, t, welche die Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur des reinen p-Nitranisol vom Druck darstellt, ist bis $p = 2250$ kg durch die Gleichung $t = 52{\cdot}5^{\circ} + 0{\cdot}02365\,p - 0{\cdot}00000113\,p^2$ gegeben[1]. Wenn man nach dieser Formel den Wert t für $p = 2550$ und 3050 kg berechnet, so bekommt man die korrespondenten Werte 105·5° und 114·1°. Wenn man dann diese Werte auf das Diagramm überträgt und durch die so gewonnenen Punkte, sowie durch die Punkte, welche den Temperaturen der Ausscheidung der ersten Kristalle bei gleichen Drucken (78·1° und 85·6°) entsprechen, Gerade zieht, so schneiden diese Geraden die Abszissen der entsprechenden eutektischen Temperaturen (57·9° und 61·6°) ausserhalb der Grenzen des Diagramms, d. h. hinter der Ordinate, die 100 Molprozent Urethan entspricht (die punktierte Linie auf Fig. 8), was eine augenscheinliche Unmöglichkeit ist. Es ist infolgedessen klar, dass auf dem Diagramm t, c die Äste, welche der Kristallisation des p-Nitranisols entsprechen, bei grossen Drucken keine geraden Linien sein können, wenigstens nicht in ihrem ganzen Verlaufe, sondern sich in der Nähe des eutektischen Punktes nach der Konzentrationsachse krümmen. Und da bei genügend hohen Drucken alle binären Systeme dieselben Eigenschaften zeigen müssen, so folgt aus diesem Satze der weitere allgemeinere Schluss, dass sich die Löslichkeitskurven bei Druckerhöhung immer mehr von der einander parallelen Richtung entfernen.

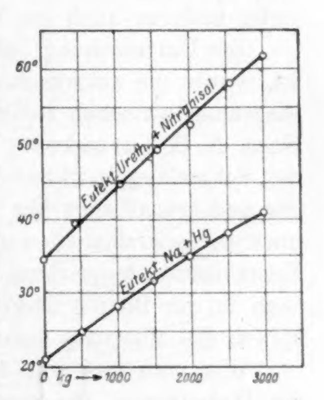


Fig. 9. Die p, t-Kurven der eutektischen Mischung von Urethan + p-Nitranisol und $Na + Hg$.

IV. Das System $Na + Hg$.

Die eutektische Mischung: 85 Atomprozent Na + 15 Atomprozent Hg.

Nach den Bestimmungen Bridgmans[2], der die Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur des reinen Natriums und Quecksilbers vom

[1] N. Puschin und Grebenschtschikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 76 (1924).
[2] Physik. Review **3**, 157 (1914); **6**, 1 (1915).

Drucke untersuchte, beträgt die Derivation $\frac{dt}{dp}$ für Natrium bei einem Drucke von 3000 kg/cm² 0·0075, für Quecksilber bei gleichem Druck 0·0051. Mit der Druckänderung ändert sich die Derivation $\frac{dt}{dp}$ für beide Metalle nur wenig, so dass sie sich bei Atmosphärendruck nur wenig von den oben angegebenen Werten unterscheidet. Annähernd dieselben Werte für die Derivation beider Stoffe können auch auf Grund der Bestimmungen Tammanns[1]) erhalten werden. Beide Metalle geben, wie bekannt, miteinander eine Reihe wohldefinierter Verbindungen, unter anderen auch die Verbindung Na_3Hg.

Zur Untersuchung bei höheren Drucken, als es der atmosphärische ist, wurde die eutektische Mischung gewählt, welche auf dem Zustandsdiagramm zwischen reinem Natrium und der Verbindung Na_3Hg liegt. Nach N. S. Kurnakov[2]) enthält sie 85·05 Atomprozent *Na* und hat den Schmelzpunkt 21·25°; nach Schüller[3]) enthält sie 85·2 Atomprozent *Na* und kristallisiert bei 21·4°. Die Analyse der Mischung, welche bei unseren Versuchen verwendet wurde, zeigte 85·0 Atomprozent *Na*. Ihre Kristallisationstemperatur betrug sowohl vor als auch nach dem Versuch in der Bombe 21·47°. In den Grenzen der Versuchsfehler entsprach die Mischung demnach dem eutektischen Punkt.

Wie man aus den oben angeführten Werten ersehen kann, sind die Derivationen für reines Natrium und Quecksilber einander sehr nahe. Da es sehr wahrscheinlich ist, dass sich der Wert der Derivation für die Verbindung Na_3Hg innerhalb der Werte für die Derivationen der reinen Komponenten befindet, muss die Differenz der Derivation für reines Natrium und für die Verbindung Na_3Hg als ganz unbedeutend angesehen werden. Infolgedessen konnte man im System Natrium + Quecksilber a priori keine merkliche Verschiebung des Eutektikums längs der Konzentrationsachse bei einer Änderung des Druckes erwarten. Der Versuch bestätigte diese Mutmassung vollkommen.

Zur Untersuchung wurden 68·5 g der Mischung angewendet. Zur Druckübertragung wurde diesmal nicht Rizinusöl, sondern Paraffinöl verwendet, um eine Reaktion mit dem Natrium auszuschliessen. Das Thermoelement, das in die Legierung eingeführt wurde, war mit einem Glasrohr geschützt.

---

[1]) Kristallisieren und Schmelzen 1903, S. 245, 248.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 439.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 385 (1904).

In der folgenden Tabelle 9 sind die Versuchsergebnisse angeführt und auf Fig. 10 sind die Abkühlungskurven abgebildet, wie sie auf photographischem Wege mittels des Registrierapparats aufgenommen wurden.

Tabelle 9.

Druck kg/cm²	Kristallisations-temperatur in Grad	$\frac{dt}{dp}$
1	20·8 (?)	—
500	24·4	0·0074
1000	28·2	0·0072
1500	31·6	0·0066
2000	34·8	0·0062
2500	37·8	0·0059
3000	40·7	—

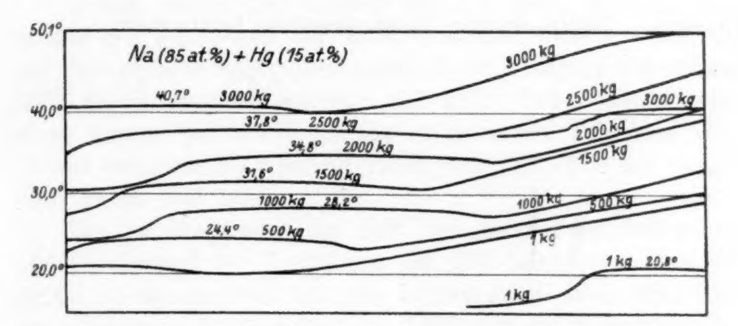


Fig. 10. Die Abkühlungskurven der Legierung von 85 Atomprozent *Na* + 15 Atomprozent *Hg* bei verschiedenen Drucken.

Wie aus Fig. 10 ersichtlich ist, geben die Abkühlungskurven für jeden Druck nur einen Haltepunkt, was für die eutektische Kristallisation charakteristisch ist. Der Wärmeeffekt und demnach eine Abscheidung von Kristallen oberhalb der eutektischen Temperatur wurde auf keiner Abkühlungskurve beobachtet. Auf diese Weise konnte, wie zu erwarten, für dieses System keine irgendwie merkliche Verschiebung des eutektischen Punktes längs der Konzentrationsachse bei Druckänderung beobachtet werden.

Zusammenfassung.

1. Untersucht wurde der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen bestehend aus Urethan und Diphenylamin, Urethan und *p*-Nitranisol, Natrium und Quecksilber.

Es wurde bewiesen, dass:

2. Eine Druckänderung eine Änderung der Zusammensetzung der eutektischen Mischung zur Folge hat und zwar im Sinne einer Bereicherung an derjenigen Komponente, die eine kleinere Derivation $\frac{dt}{dp}$ besitzt.

3. Wenn man von der Kristallisationskurve derjenigen Komponente ausgeht, die eine kleinere Derivation $\frac{dt}{dp}$ hat, kann man durch Druckänderung nach Belieben erreichen, dass entweder der Stoff A oder B, oder beide gleichzeitig kristallisieren.

4. Die Löslichkeitskurven eines und desselben Stoffes entfernen sich mit Druckerhöhung immer mehr von der einander parallelen Richtung.

Petrograd, Elektrotechnisches Institut, Chemisches Laboratorium.

Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssigen Phasen. III.

Von

Serg. Wosnessensky und K. Astachow.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 25.)

Wasser-Phenol.

In dem ersten Teil unserer Arbeit[1]) haben wir schon einige Resultate der Messungen der EMK (elektromotorische Kraft) der Ketten mit Phenolphase angegeben, nämlich die Resultate der Messungen der EMK der Konzentrationsketten mit *KCl*. Dabei wurde gezeigt, dass diese Ketten bei allen Konzentrationen des zwischen Wasser und Phenol verteilten *KCl* entsprechend dem Charakter der Verteilung eine EMK gleich Null haben.

Bei den Messungen der EMK der chemischen Ketten mit Phenolphase während der Verteilung der *HCl* haben wir eine sehr eigenartige, in den anderen von uns untersuchten chemischen Ketten nicht vorgekommene Abhängigkeit der EMK von der Konzentration der verteilten Salzsäure bemerkt.

Zum Vergleich haben wir auch Ketten mit Schwefel- und Phosphorsäure untersucht.

Ausserdem haben wir noch Ketten mit Salzsäure, bei denen eine Normalkalomelelektrode mit einer ebensolchen, nur mit Phenol statt Wasser, ersetzt war, untersucht.

Zuletzt haben wir die Verteilung der *HCl* und H_2SO_4 durchstudiert und haben dabei den Säure- und Phenolgehalt in jeder Phase bestimmt.

Zur Untersuchung haben wir reines, kristallinisches Phenol genommen und in gleichen Gewichtsteilen mit Wasser gemischt; die Mischung wurde bis zur Lösung des festen Phenols geschüttelt und blieb im Thermostat bei 17° bis zur völligen Ausscheidung der Wasser-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 405 (1925).

und Phenolphasen stehen. Die auf diese Weise erhaltene Phenolphase wurde für die Versuche angewandt: nämlich 10 cm³ Phenolphase hatte man in einem Glaszylinder mit 10 cm³ der zu untersuchenden Säure von bestimmter Konzentration gemischt (diese Konzentration ist in den unten angegebenen Tabellen als C bezeichnet); das Gemisch blieb im Zylinder unter mehrmaligem Schütteln bis zum nächsten Tage. Dann, nach der vollen Ausscheidung der Phasen, hat man das Gemisch in das Experimentiergefäss übergossen, und die weitere Untersuchung wurde durchgeführt, wie es schon in dem ersten Teile unserer Arbeit beschrieben worden war.

Wie schon oben erwähnt, wurde bei der Untersuchung der Verteilung der HCl und H_2SO_4 zwischen Wasser und Phenol, Säure- und Phenolgehalt in jeder Phase bestimmt. Die Bestimmung der Konzentration der Säuren wurde jodometrisch durchgeführt und die des Phenolgehalts durch die Bromierung; die nachfolgende Bestimmung des überschüssigen Broms wurde auch jodometrisch durchgeführt.

Die Normalkalomelelektrode mit Phenol wurde folgenderweise gemacht: kristallinisches Phenol hatte man mit gleicher Gewichtsmenge von gesättigter KCl-Wasserlösung gemischt; die bei dem Absetzen bekommene flüssige Phenolphase wurde statt Wasser bei gewöhnlichem Zubereiten der Normalkalomelelektrode mit gesättigter KCl-Lösung benutzt.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1 bis 6 angegeben. Die Ergebnisse der Tabellen 1, 2, 3, 5 und 6 sind auf den Fig. 1 bis 4 dargestellt.

Die Konzentrationen (C) sind in Millimolen pro Liter und EMK (E) in Millivolt angegeben.

Tabelle 1.

$+ Hg \mid HgCl, nKCl \mid HCl$ in Wasser $\mid HCl$ in Phenol $\mid nKCl, HgCl \mid Hg -$

C	E	C	E
52·0	2·7	1598	22·8
101·2	4·1	1920	25·8
151·8	6·2	2248	27·8
507·6	11·1	2313	30·2
960·8	14·7	2411	30·8
1279	17·0	2577	32·8
1500	18·7	2745	33·9
1536	21·3	2905	34·7

Tabelle 2.

$+ Hg \mid HgCl, \underset{\text{in Wasser}}{nKCl} \mid \underset{\text{in Wasser}}{HCl} \mid \underset{\text{in Phenol}}{HCl} \mid \underset{\text{in Phenol,}}{KCl} HgCl \mid Hg -$

C	E	C	E
202·5	29	1418	59·8
607·5	49·7	1620	63·0
810·0	53·7	1822	64·0
1013	55·1	2025	66·4
1215	57·2		

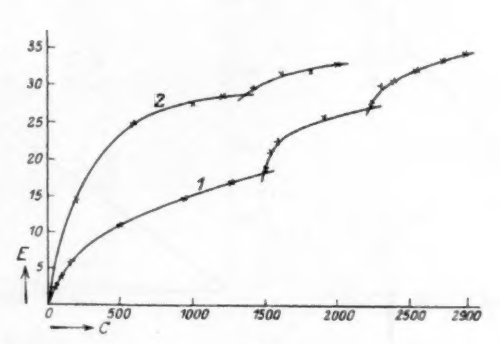


Fig. 1.

Tabelle 3.

$+ Hg \mid HgCl, nKCl \mid \underset{\text{in Wasser}}{H_2SO_4} \mid \underset{\text{in Phenol}}{H_2SO_4} \mid nKCl, HgCl \mid Hg -$

$C\left(\frac{H_2SO_4}{2}\right)$	E	$C\left(\frac{H_2SO_4}{2}\right)$	E
214—2000	~ 0	3806	11·5
2300	4·5	3983	12·6
2472	4·9	4141	13·0
2635	6·2	4307	13·0
2802	7·4	4478	15·1
2970	7·8	4661	14·4
3146	7·8	4812	16·0
3300	10·2	4980	17·9
3474	9·8	5146	18·7
3640	11·0		

Tabelle 4.

$+ Hg \mid HgCl, nKCl \mid \begin{matrix} H_3PO_4 \\ \text{in Wasser} \end{matrix} \mid \begin{matrix} H_3PO_4 \\ \text{in Phenol} \end{matrix} \mid nKCl, HgCl \mid Hg -$

$C\left(\frac{H_3PO_4}{3}\right)$	E
1785	16
2377	16
2970	16

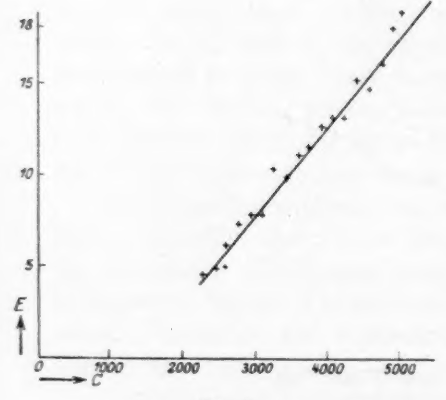


Fig. 2.

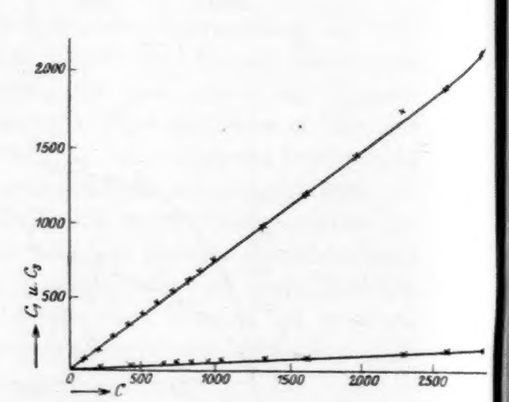


Fig. 3.

Tabelle 5.
Die Verteilung von HCl zwischen Wasser und Phenol.

C	Wasserphase, Konzentration		Phenolphase, Konzentration		$\frac{C_1}{C_3}$
	$HCl.(C_1)$	$C_6H_5OH.(C_2)$	$HCl.(C_3)$	$C_6H_5OH.(C_4)$	
102·1	83·3	834·0	—	—	—
202·7	137·5	813·0	13·8	8066	9·9
301·2	233·9	—	—	—	—
407·1	318·4	780·8	23·5	8167	13·5
500·9	387·4	769·1	—	—	—
604·5	461·0	—	28·1	8320	16·4
707·3	542·6	736·6	33·6	8412	16·3
807·7	613·3	—	36·8	8509	16·6
908·2	686·3	715·3	41·9	8470	16·4
1009	762·8	697·9	48·8	8444	15·6
1319	979·0	671·0	63·5	8635	15·4
1625	1199	659·6	76·5	8693	15·7
1974	1447	638·0	—	—	—
2300	1757	613·6	100·3	8871	17·5
2617	1913	603·0	113·2	8939	16·9
2949	2141	576·5	129·2	8953	16·6

Tabelle 6.

Die Verteilung von H_2SO_4 zwischen Wasser und Phenol.

C	Wasserphase, Konzentration		Phenolphase, Konzentration		$\frac{C_1}{C_3}$
	$H_2SO_4 . (C_1)$	$C_6H_5OH . (C_2)$	$H_2SO_4 . (C_3)$	$C_6H_5OH . (C_4)$	
429·6	369	761	7·3	7947	50·6
840·0	775	705	10·3	8117	75·2
1072	916	678	13·5	8216	67·8
1704	1448	606	18·3	8386	79·1
2135	1837	—	20·4	8603	90·1
2480	2111	533	21·7	8782	97·2
3304	2667	484	20·7	8703	128·9
3642	3177	443	23·2	8687	136·9
3975	3337	424	23·4	9009	142·6
4306	3615	412	23·4	9055	154·5
4650	3880	388	23·2	9012	167·2
4973	4128	377	25·2	9023	163·8
5309	4439	357	29·2	9201	183·4

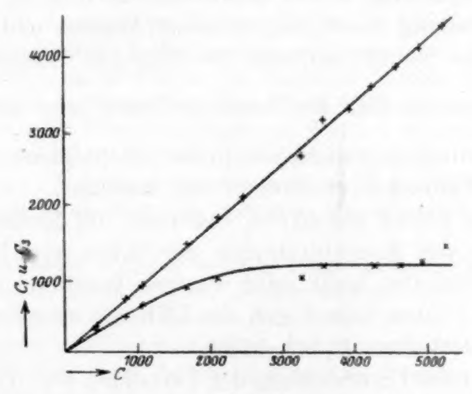


Fig. 4.

Die erhaltenen Experimentalergebnisse zeigen, dass die EMK der Ketten mit HCl sich mit der Vergrösserung der Konzentration der verteilten Säure vergrössert. Dabei wurde diese Vergrösserung durch eine komplizierte Kurve (Fig. 1) charakterisiert, welche aus drei einzelnen Teilen besteht. Eine ebensolche komplizierte Kurve wird bei den Messungen der EMK der Ketten mit Phenolelektrode bekommen.

Zugleich sehen wir, dass das Verhältnis der Konzentrationen der HCl in Wasser und Phenol bei Gleichgewichtsverteilung durch die einfache Formel $\frac{C_1}{C_3} = \text{const.}$ ausgedrückt wird.

Da der Potentialunterschied an der Grenze zweier flüssigen Phasen durch die Ionenverteilung der Elektrolyte zwischen den Phasen und den dadurch entstehenden Ionisationszustand in jeder Phase bedingt wird, muss man daraus schliessen, dass diese Ionenverteilung dem Charakter nach mit der Molekularverteilung nicht immer übereinstimmt. Indem die durch Analyse bestimmte Molekularverteilung, welche als Resultat komplizierter gegenseitiger Einflüsse aller in dem System vorhandenen Komponenten mit möglicher Bildung von Komplexverbindungen erscheint, sich stetig ändert, kann sich die Ionenverteilung sowie auch der Ionisationszustand der Phasen knickweise ändern. Dies bewirkt seinerseits eine unstetige Änderung der EMK der Kette mit der Konzentration des verteilten Elektrolyten. Ein Beispiel solcher Beziehungen bietet die Kette mit Phenol und HCl.

Die EMK der Ketten mit H_2SO_4 wird nur bei grossen Konzentrationen verteilter Säure (nämlich 2300 Millimol/Liter) bestimmbar und wächst dabei proportional dieser Konzentration (Fig. 2).

Bei der Verteilung der H_2SO_4 zwischen Wasser und Phenol steigt das Verhältnis der Konzentrationen der Säure in Wasser und Phenol $\left(\frac{C_1}{C_3}\right)$ mit dem Gesamtgehalt der verteilten Säure sehr intensiv. Dabei bleibt die Konzentration von H_2SO_4 in der Phenolphase, nachdem sie die Grösse 23·4 Millimol/Liter erreicht hat, konstant.

Die EMK der Ketten mit H_3PO_4 bekommt nur innerhalb des sehr kurzen Intervalls der Konzentrationen der Säure (von 1785 bis 2970 Millimol/Liter) messbare, mehr oder weniger konstante und reproduzierbare Grössen; dabei ändert sich die EMK mit den Konzentrationsänderungen der verteilten H_3PO_4 nicht.

Nach den bei der Untersuchung der Verteilung von HCl und H_2SO_4 zwischen Wasser und Phenol erhaltenen Resultaten ersieht man, dass bei der Erhöhung der Konzentration der verteilten Säure die Erscheinung der „Aussalzung" des Phenols aus der Wasserphase bzw. des Wassers aus der Phenolphase stattfindet (Tabelle 5 und 6). Dabei erfolgt diese Aussalzung ungefähr proportional der Konzentration der Säure[1]).

[1]) Im Anschluss an die oben beschriebenen Versuche sind von uns auch Versuche angestellt worden, welche den Zweck haben, strömende Flüssigkeitsdiaphragmen in ihrem Einfluss auf die Potentialunterschiede bei den Verteilungsvorgängen zu studieren. Zu dieser Notiz veranlasst uns der Titel der Vorträge von Herrn **Spitalsky**, welche im Programm des IV. Mendelejeff-Kongresses für Chemie angegeben, jedoch nicht vorgelesen wurden.

Moskau, Technische Hochschule. September 1925.

Bücherschau.

Lehrbuch der technischen Physik für fortgeschrittene Studenten und Ingenieure. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter herausgegeben von Georg Gehlhoff. Erster Band: Masse und Messen, Mechanik, Akustik und Thermodynamik. XIII + 386 Seiten mit 248 Abbildungen im Text. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1924. Geheftet 17.50 M., gebunden 20 M.

Die wachsende Bedeutung der technischen Physik hat sich vor einigen Jahren durch die Gründung der Deutschen Gesellschaft für technische Physik und der Zeitschrift für technische Physik nach aussen dargetan. Da erscheint es nicht verwunderlich, dass neben dem — auf Teile der technischen Physik beschränkten — bekannten Lehrbuch der technischen Physik von Lorenz hier ein neues Werk auf den Plan tritt, das die gesamte technische Physik umfassen soll. Der einstweilen vorliegende erste Band enthält die im Titel angegebenen Gebiete und zwar im einzelnen folgende Abschnitte:

I. Masse und Messen von G. Berndt. II. Mechanik von L. Hopf und Th. v. Kármán. 1. Grundbegriffe; 2. Dynamik starrer Systeme; 3. Elastizität und Festigkeit; 4. Hydromechanik; 5. Gleichgewicht und Bewegung von Gasen. III. Akustik von W. Hahnemann und H. Hecht. IV. Thermodynamik. 1. Wärmetheorie von Walther Meissner; 2. Thermometrie von Walther Meissner; 3. Kalorimetrie von Walther Meissner; 4. Wärmeausdehnung von Walther Meissner; 5. Wärmeleitung von Walther Meissner; 6. Änderung des Aggregatszustands, Gase und Dämpfe von Walther Meissner; 7. Kraft- und Arbeitsmaschinen für flüssige und gasförmige Mittel von G. Flügel; 8. Kältetechnik von Edmund Altenkirch; 9. Explosionsvorgänge von R. Becker.

Wie das Verzeichnis zeigt, hat eine sehr sorgfältige und glückliche Wahl der Bearbeiter stattgefunden, die allein schon die Wissenschaftlichkeit des Werkes verbürgt. Jeder Beitrag für sich betrachtet hat seine vorzüglichen Seiten. Eine andere Frage ist, ob sie alle zusammen wirklich das darstellen, was man sich unter einem Lehrbuch vorstellt. Der Qualität nach sicher, der Quantität nach nicht durchweg. Das mag in dem Umfang der Materie begründet sein, der eben heute schon so gross ist, dass sich die behandelten Gebiete leider nicht wirklich lehrhaft auf 400 Seiten abhandeln lassen. Der Herausgeber wird sich also vielleicht entschliessen müssen, den Umfang zu steigern, soll das Buch wirklich ein Lehrbuch werden oder teilweise zu kürzen und eine Einführung oder einen Abriss daraus zu machen. Vielleicht lässt sich beides machen; solche Versuche sind ja auch schon mit Erfolg gemacht worden. Wo nicht, möchten wir das Erstere bevorzugen. Eine Verbreiterung möchten wir vor allem dem modernen und reizvollen Abschnitt „Mechanik“ von Hopf und Kármán wünschen, der z. B. gegenüber der Thermodynamik im Umfang zu knapp weggekommen ist und den man vor allem um die Statik bereichert sehen möchte. Alles in allem ist zu sagen, dass jeder, der mit der angewandten Seite der Physik zu tun hat, viel Belehrung aus Gehlhoffs technischer Physik wird schöpfen können und man auf den demnächst erscheinenden zweiten Teil „Optik und Elektrizität“ mit Recht gespannt sein darf. *L. Schiller.*

Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie, herausgegeben von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft unter der Redaktion von G. Link. VI. Band. Gustav Fischer, Jena 1920.

Betreffs Charakter und Zweck der jährlich in einem Bande erscheinenden Fortschritte sei auf die Besprechungen in dieser Zeitschrift (**80**, 758; **86**, 510) verwiesen. Der hier in Rede stehende VI. Band (die Bände VII—IX sind inzwischen auch schon erschienen) enthält an einzelnen Abhandlungen aus dem Gebiete der Kristallographie: J. Beckenkamp, Syngonie und Raumgitter (20 Seiten mit 22 Figuren), aus dem der Petrographie: F. Rinne, Die geothermischen Metamorphosen und die Dislokationen der deutschen Kalisalzlagerstätten (28 Seiten mit 16 Figuren und einem Literaturverzeichnis). An Berichten und Sammelreferaten sind enthalten: R. Brauns, Die Vorschriften der neuen Prüfungsordnungen für Mineralogie mit Geologie und verwandte Fächer; aus dem Gebiete der Mineralogie: P. Niggli, Neue Mineralsynthesen, II. Teil (32 Seiten mit 8 Figuren und einem Literaturverzeichnis; der I. Teil ist in Band V enthalten); A. Schwantke, Neue Mineralien (33 Seiten). Es handelt sich um in der Zeit von 1916—1920 neu entdeckter Mineralien; die früheren Bände enthalten ebenfalls das gleiche Referat.

Weiterhin findet sich auch als Fortführung eines in früheren Bänden erschienenen Sammelreferates: K. Schulz, Die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung der Mineralien und Gesteine und der künstlich hergestellten Stoffe von entsprechender Zusammensetzung.

Ein im Anhang beigegebenes Inhaltsverzeichnis für Band I—V der „Fortschritte", geteilt in Autoren-, Orts- und ein ausführliches Sachregister trägt etwas dazu bei, den Mangel der überaus bunten Reihenfolge der in den „Fortschritten" aufgenommenen Arbeiten abzuschwächen. *H. Hentschel.*

Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine von H. Rosenbusch. Band I, Erste Hälfte: Die petrographisch wichtigen Mineralien, Untersuchungsmethoden. Fünfte völlig umgestaltete Auflage von E. A. Wülfing. 3. Lieferung. E. Schweizerbart, Stuttgart 1924.

Mit Erscheinen dieser 3. Lieferung liegt der Allgemeine Teil „Untersuchungsmethoden" der fünften Auflage der mikroskopischen Physiographie abgeschlossen vor. Obwohl in dieser Zeitschrift (**104**, 175) schon einige Worte der Würdigung dieser Neuauflage gesagt wurden, sei jedoch mit Vorliegen der gesamten ersten Hälfte des ersten Bandes nochmals auf dieses Werk eingegangen.

Gegenüber der vorhergehenden Auflage ist der Umfang auf das Doppelte angewachsen, und das Ziel des Verfassers nach Vollständigkeit ist wohl praktisch erreicht worden. Die ganz einzig dastehende Ausführung, was Inhalt, seine textliche und bildliche Darstellung anbelangt, lässt diesem Teil eine gegenüber der nur als Vorbereitung für den Inhalt der beschreibenden Physiographie dienenden Grundlage weit überragende Bedeutung zukommen. Beanspruchen zwar die Kapitel über Präparations- und Trennungsmethoden über Einschlüsse, Aggregate und Deformationen als direkte Vorläufer der eigentlichen Mineral- und Gesteinsphysiographie der folgenden Bände wesentlich mineralogisch-petrographisches Interesse, so geben doch die übrigen 4/5 des Werkes mit ihrer eingehenden Darstellung aller kristalloptischen Verhältnisse nicht nur dem Mineralogen, sondern vor allem dem Chemiker und Physiker das beste nicht seinesgleichen findende Mittel einer genauen Unterrichtung in allen kristalloptischen Untersuchungsmethoden in die Hand.

Dem neuen Werk ist die günstigste Aufnahme von seiten der exakten Naturwissenschaftler gewiss. *H. Hentschel.*

The structure of cristals by Ralph W. G. Wyckoff. American Chemical Society Monograph Series. 462 Seiten mit 213 Figuren. The Chemical Catalog Company, New York 1924.

Vom berufensten amerikanischen Vertreter auf dem Gebiete kristallstruktureller Forschungen sollte mit diesem Werke wohl ein vor allem für die Amerikaner selbst empfindsamer Mangel an einer auch dem Nichtfachmann auf diesem Gebiete verständlichen Zusammenfassung der röntgenographischen Erforschung der Kristallstruktur behoben werden. Dies dürfte dem Verfasser im grossen Ganzen gut gelungen sein. — Der Schwerpunkt des Buches liegt darin, einmal eine Vermittlung der röntgenographischen Methoden, ihren experimentellen Grundlagen und Mitteln und der kristallographischen Deutung ihrer Ergebnisse, andererseits einen genauen Überblick der bisher erforschten Strukturen zu geben. Was das Erste anbelangt, so sind leider dabei die mathematischen Beziehungen vor allem bei der Deutung der Röntgendiagramme, sowohl der Laue- als Drehspektrogramme, mit einer für gute Verständlichkeit zu weit getriebenen Kürze behandelt. Die gute Darstellung der eleganten Methoden graphischer Bestimmungen kann dabei diesen Mangel nicht decken. Um so grösserer Vollständigkeit erfreut sich das Kapitel über die erforschten Strukturen, das nicht nur die nackten Daten der einzelnen Gitter, sondern vielfach auch die in anderen Darstellungen meist vermissten zugehörigen röntgenographischen Daten mit enthält. Erst mit diesen werden ja die direkt wahrnehmbaren verschiedenartigen und charakteristischen Äusserungen der einzelnen Kristallstrukturen zum Ausdruck gebracht.

Sehr kurz gestreift werden vom Verfasser die eigentlichen kristallographischen Grundlagen der Kristallstruktur, die der feinbaulichen Symmetrie. Die 32 Kristallklassen sind zwar einzeln (auch durch Figuren) charakterisiert, die genetischen Beziehungen untereinander finden aber auch schon keine Darstellung. Die Theorie der Raumgruppen ist dagegen kaum mehr als mit Namen genannt worden, und es ist damit, wenn auch eingeräumt wird, dass eine eingehende Darstellung der Raumgruppentheorie in ihren Grundzügen den Rahmen des Buches übersteigt, somit Verzicht geleistet worden, dem Leser wenigstens den Blick auf dieses interessante mathematische Gebiet, was der Physik und Chemie auf dem Gebiete der Kristallstruktur so zahlreiche Probleme stellt, zu richten.

Trotz dieser Mängel bleibt der Wert des Buches als einer Einführung in das Gebiet experimenteller Erforschung der Kristallstruktur ungeschmälert bestehen, und es wird sich auch in der bestehenden Form selbst in Deutschland mit Recht eine grosse Anzahl von Freunden erwerben.

Aus dem Inhalte sei folgendes kurz erwähnt. Teil I: Methoden der Kristallanalyse. 1. Kapitel, Kristallsymmetrie; 2. Kapitel, Einige Eigenschaften der X-Strahlen; 3. Kapitel, Die Wechselwirkung zwischen Kristallen und X-Strahlen; 4. Kapitel, Herstellung und Deutung der Laue-Diagramme; 5. Kapitel, X-Strahlen-Spektrometrie und -Spektrographie; 6. Kapitel, Pulver-Spektrometrie und -Spektroskopie; 7. Kapitel, Allgemeine Methode der Kristallstrukturbestimmung; 8. Kapitel, Historischer Überblick der X-Strahlenbeugungsmethoden. Teil II: Ergebnisse der Kristallanalyse. 9. bis 14. Kapitel, Die verschiedenen Kristallstrukturen, systematisch geordnet; 15. Kapitel, Einige Anwendungen der aus der X-Strahlenbeugung gewonnenen Erkenntnisse. Anhang 1 und 2 enthalten ein Sachregister und ein wertvolles ausführliches Literaturverzeichnis. *H. Hentschel.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von Prof. E. Abderhalden. Abt. III, Teil A, Heft 5, Lieferung 169. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1925.

Das Heft enthält einen Beitrag über Bestimmung des osmotischen Druckes mittels Blutkörperchen von dem Begründer dieses Verfahrens, Prof. H. J. Hamburger, sodann Aufsätze von H. Petow über Elektrokinese, welche die Methoden der Elektrokapillaruntersuchungen behandelt, von P. Hirsch über Diffusion in Lösungen, von R. Fricke über Untersuchung der Hydratation in Lösungen und von J. Errera über Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten, welcher die moderne Entwicklung gut darstellt. In dem Frickeschen Aufsatz wird gesagt, dass die durch Hydratation verursachte Dampfdruckerniedrigung „von der klassischen Theorie, welche keine Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff berücksichtigt, nicht vorausgesehen ist.“ Dieser Satz könnte die vom Verfasser jedenfalls nicht vertretene irrige Meinung hervorrufen, dass die sogenannte „klassische“ Theorie der Lösungen mit der Lehre von der Solvatation in Lösungen nicht verträglich sei. Das ist natürlich nicht der Fall und auch von den Begründern dieser Theorie nie behauptet worden. Sie besagt nur soviel, dass bei sehr grossen Verdünnungen die Eigenschaften der Lösungen praktisch rein additiv und kolligativ werden und konstitutive Einflüsse verschwinden. Wenn sie die Frage, wo die praktische Grenze dieser Annahme liegt, offen lässt, so kann man doch nicht sagen, dass sie das Merklichwerden jenes Dampfdruckeffekts nicht vorausgesehen habe. Auch die Behauptung, dass das Massenwirkungsgesetz eine Abnahme der Hydratation mit steigender Konzentration fordere, kann falsch verstanden werden. Sie ist richtig, wenn man als Mass der Hydratation den in Hydrat verwandelten Anteil des gelösten Stoffes wählt, nicht aber, wenn man sie durch die Menge gebildeten Hydrats ausdrückt. In diesem Falle wird ein Maximalwert passiert.

C. D.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von K. v. Auwers und R. Kraul:

„Zur Spektrochemie stickstoffhaltiger Verbindungen“

Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 438—465 (1925) ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 455, Zeile 6 von unten statt [Formel: H_2, H_2, H_2, H_2] lies [Formel: H_2, H_2, H_2, H_2]

Auf S. 461, Zeile 1 von oben lies in Spalte 3 der Tabelle: 51·38 statt 51·88.